LEÇONS

DE

CÉRAMIQUE.

Paris. — Imprimerie de Mallet-Bachelier, rue du Jardinet, 12.

LEÇONS
DE CÉRAMIQUE

PROFESSÉES

A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES,

OU

TECHNOLOGIE CÉRAMIQUE,

COMPRENANT

LES NOTIONS DE CHIMIE, DE TECHNOLOGIE ET DE PYROTECHNIE,

APPLICABLES

A LA FABRICATION, A LA SYNTHÈSE, A L'ANALYSE, A LA DÉCORATION DES POTERIES,

PAR M. A. SALVÉTAT,

Chef des Travaux chimiques à la Manufacture impériale de Sèvres, Chevalier de la Légion d'honneur, Membre suppléant de la Commission française près l'Exposition universelle de Londres en 1851, Membre du Jury international pour l'Exposition universelle de Paris en 1855, de la Société Philomathique de Paris, du Conseil d'administration de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale, du Comité de la Société des Ingénieurs civils.

TOME PREMIER,

ILLUSTRÉ DE 66 FIGURES DANS LE TEXTE.

PARIS,

MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1857

A

MONSIEUR DUMAS,

SÉNATEUR, MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

Monsieur et cher maître,

Lorsqu'il y a seize ans vous accueilliez avec bienveillance un pauvre orphelin, sans fortune, vous ouvriez à son zèle une carrière honorable; en le plaçant auprès d'un Savant illustre dont la mémoire vous est chère, vous souteniez son courage, ébranlé plus d'une fois par des débuts difficiles. De ce moment, il vous a voué pour toujours une bien vive reconnaissance.

Permettez-lui de vous offrir aujourd'hui, comme un faible tribut de gratitude pour toutes les bontés dont vous n'avez cessé de le combler, ces Leçons *professées à l'École Centrale des Arts et Manufactures, qui tient dans votre affection une si large part.*

Vous aimez l'industrie, elle le sait; votre Traité de Chimie, *vos savantes leçons l'ont dotée de nombreux perfectionnements introduits par la jeunesse que vous avez formée et qui, sous vos auspices, à l'aide de vos généreux conseils, a su transporter dans les ateliers les lumières de la science et l'exactitude du laboratoire.*

Mis sous votre haut patronage, ce premier essai sur l'art de fabriquer la poterie pourra prendre une modeste place dans la bibliothèque des Écoles industrielles, en servant de préparation à l'étude du Traité classique de M. Brongniart.

Votre Élève respectueux et dévoué,

A. SALVÉTAT.

Sèvres, le 1er juin 1857.

AVANT-PROPOS.

J'ai cherché dans ce Livre à compléter les Notions que je présente dans le Cours dont je suis chargé depuis 1845 à l'École Centrale des Arts et Manufactures.

Je l'avais à peine rédigé, que je m'aperçus qu'un grand nombre des industriels auxquels cet ouvrage pouvait être également utile ignoraient les principes préliminaires auxquels sont initiés de bonne heure les jeunes gens qui suivent à l'École, en deuxième et troisième année d'études, les leçons de Technologie spéciale.

J'ai cru devoir, en conséquence, ajouter à l'étendue de ce Livre en faisant précéder la Céramique proprement dite de l'exposé des faits scientifiques sur lesquels repose la fabrication des objets de terre cuite.

Ainsi conçu, le plan de cet ouvrage s'éloigne notablement de celui des auteurs qui ont traité de la même matière, soit dans son ensemble, soit dans quelques parties seulement, et j'estime que les *Leçons de Céramique* que j'offre à la jeunesse studieuse de nos écoles industrielles pourront servir d'introduction à l'étude des Traités spéciaux qui ont été publiés jusqu'à ce jour sur l'art de fabriquer les poteries.

J'ai dû chercher à ne pas m'écarter de la méthode nette, précise et philosophique adoptée par M. A. Brongniart, mon illustre maître, méthode qui n'a pas peu contribué, sans contredit, à placer son *Traité des Arts Céramiques* à la tête des ouvrages de Technologie.

Admis à l'honneur d'être son collaborateur, j'ai pu puiser, dans les rapports fréquents que j'avais avec Monsieur l'Administrateur de la Manufacture de Porcelaine de Sèvres, la méthode du savant que je me posais comme modèle.

Les Leçons que je publie sont divisées naturellement en deux parties distinctes.

La *première Partie* contient les Notions de Chimie que les potiers de nos jours devraient posséder pour diriger avec profit leur fabrication, sujette à tant d'anomalies, à tant d'accidents. Présentée sous le nom de *Chimie céramique,* elle fait l'objet du premier volume; après avoir familiarisé le lecteur avec les principes du langage chimique, que personne ne doit ignorer aujourd'hui, j'expose aussi complétement qu'il est possible de le faire, pour le but que nous nous proposons, l'étude de tous les corps simples, binaires ou plus composés que le potier peut avoir à traiter, soit dans la fabrication des pâtes et des glaçures, soit dans la décoration des poteries. Et pour éviter toute incertitude, tout doute dans l'esprit des lecteurs, j'ai suivi l'ordre et l'annotation adoptés dans les Cours de première année, exposé d'une manière remarquablement claire et précise par M. A. Cahours dans ses *Leçons de Chimie.*

Dans la *seconde Partie*, après avoir présenté les procédés qui rentrent plus particulièrement dans le domaine de la Technologie, j'ai réuni sous le titre de *Pyrotechnie céramique,* les Notions qui doivent diriger dans le choix des divers combustibles, dans l'établissement des fours, dans la conduite, et la théorie de ces appareils; je donne ensuite des exemples des diverses compositions relatives aux pâtes et glaçures des différentes sortes de poteries que le commerce présente en grand nombre aux consommateurs; j'ai classé ces compositions dans deux séries distinctes : elles dérivent d'expériences analytiques et synthétiques; on peut apprendre à vérifier les secondes au moyen de recherches chimiques, dont je donne les méthodes avec quelques développements. Ces deux divisions

de mon travail sont désignées sous les titres de *Synthèse* et d'*Analyse céramique*.

Enfin, dans une dernière division, j'aborde la décoration des poteries, à quelque ordre qu'elles appartiennent, de quelque manière que ces décorations soient appliquées.

J'ai mis à profit dans l'exposé de ces Leçons les travaux de mes habiles prédécesseurs à la Manufacture de Sèvres, MM. Laurent, Malaguti, Marignac, et je ne saurais taire le secours dont m'ont été plusieurs articles du *Dictionnaire des Arts et Manufactures,* écrits sous la direction de M. Laboulaye par une association de savants distingués. Je suis heureux de rappeler enfin les relations de tous les jours que ma position à la Manufacture de Sèvres me permet d'entretenir avec Messieurs les savants Administrateurs de cet établissement et les plus expérimentés de nos fabricants; je leur dois ce qu'il peut y avoir de neuf dans l'exposé des doctrines que je présente ici.

De nombreuses figures intercalées dans le texte, dessinées à l'échelle par élévation, coupes et plans, complètent les descriptions en représentant d'une manière exacte les appareils qu'on pourra dès lors reproduire avec facilité. Cette disposition nous a dispensé de tout atlas dont l'usage est incommode, surtout pour les livres d'étude.

On a condamné quelquefois, en principe, les livres de Technologie. Je pense qu'ils ont leur utilité, lorsqu'ils sont écrits non pas pour servir aux spéculations de la science pure, encore moins pour exposer une routine ignorante, mais en vue des progrès de l'industrie. C'est dans ce dernier esprit que j'ai rédigé ces Leçons, heureux si je ne me suis pas trompé.

A. SALVÉTAT.

Sèvres, le 1er juin 1857.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME PREMIER.

PREMIÈRE LEÇON.

IMPORTANCE DE LA CÉRAMIQUE.

APERÇUS HISTORIQUES ET CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

DEUXIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

GÉNÉRALITÉS.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

TROISIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

MÉTALLOIDES.

QUATRIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

SUITE DES MÉTALLOIDES.

CINQUIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

MÉTAUX.

SIXIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

SUITE DES MÉTAUX.

SEPTIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

SUITE DES MÉTAUX.

HUITIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

SUITE DES MÉTAUX.

NEUVIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

SUITE DES MÉTAUX.

DIXIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

SUITE DES MÉTAUX.

ONZIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

ANNEXE AUX MÉTAUX.

MATIÈRES D'ORIGINE ORGANIQUE.

DOUZIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

FUSIBILITÉ DES SILICATES, BORATES ALCALINS, TERREUX ET MÉTALLIQUES.

LEÇONS

DE

CÉRAMIQUE.

PREMIÈRE LEÇON.

IMPORTANCE DE LA CÉRAMIQUE.

Aperçus historiques et considérations générales. — Étymologie. — Rapports de la céramique avec les autres industries. — Origine. — Progrès successifs; terres cuites, poteries vernissées, faïences, porcelaines, faïences anglaises. — Causes de ces progrès. — Importance actuelle. — Influence française, anglaise, allemande. — Organisation de l'industrie céramique en France, en Angleterre, en Suède, en Norwége, en Danemark, en Italie, en Espagne, en Portugal, en Belgique, en Prusse, en Autriche. — Importance commerciale des arts céramiques en France, en Belgique, en Allemagne. — Histoire abrégée de la poterie en dehors de l'Europe.

APERÇUS HISTORIQUES ET CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

ÉTYMOLOGIE.

La Céramique, c'est-à-dire l'art ou la science de fabriquer les poteries de terre, tire son nom du grec κεραμος; ce mot ne signifiait primitivement ni la nature de la matière, ni son usage, mais simplement la corne des animaux, matière et origine des vases à boire. Par extension, le mot κεραμος fut donné d'abord à toute espèce de vases de terre, puis à l'art du potier lui-même, alors encore qu'il ne façonnait que des objets n'ayant, comme les briques, par exemple, avec les usages de la table, aucune autre analogie que celle résultant de l'identité dans la nature des matériaux mis en œuvre. On fut conduit à donner ce même nom, dans

Athènes, au quartier dans lequel s'étaient réunies les plus nombreuses et les plus grandes fabriques de tuiles et de briques.

Le κεραμευς des Grecs était le *figulinus* des Latins, le *topfer* des Allemands, le *potter* des Anglais, le *potier* des Français; ces deux derniers mots tirent évidemment leur origine du mot latin *potum*, qui n'indique ni la matière ni la forme, mais l'usage. C'était le nom, chez les Latins, du vase à boire. Dans notre langue, le mot *poterie* comporte une signification beaucoup plus bornée que celui de céramique. La poterie n'est qu'une subdivision de la céramique, qui constitue l'ensemble et qui, grâce à cette signification très-étendue, grâce aux connaissances acquises par les modernes, devient aujourd'hui l'un des arts les plus intéressants. La céramique ne possède-t-elle pas ses lois, ses principes, ses règles, qui forment un corps de doctrine, une science dont l'antiquité, du reste, est établie par les monuments les plus intéressants et les plus authentiques?

RAPPORTS DE LA CÉRAMIQUE AVEC LES AUTRES INDUSTRIES.

Les produits céramiques, considérés dans leurs applications les plus étendues, peuvent être classés au rang des plus variés et des plus importants.

Des considérations historiques d'une puissante valeur les rattachent à l'étude de l'histoire des peuples, à celle des diverses phases de la civilisation, à celle enfin des progrès des arts. Leur emploi fréquent dans les usages de la vie, soit comme objets d'ornementation, soit comme ustensiles de ménage, en rend la fabrication d'un intérêt général. Enfin presque toutes les industries ont avec la céramique des rapports plus ou moins directs; celles qui dans ce siècle contribuent pour la plus forte part à l'avancement des arts, des sciences et de l'industrie, recevant des ustensiles indispensables, lui doivent beaucoup de leurs progrès récents: l'architecte, le chimiste manufacturier, l'agriculteur, le métallurgiste, le verrier empruntent à l'art céramique de nombreux matériaux (briques, tuiles, carreaux, appareils pyrotechniques, tuyaux de drainage, briques réfractaires, pots de verreries, etc.).

Et par une réciprocité naturelle, l'art céramique se développe et prospère à son tour sous l'influence des progrès réalisés par le mécanicien, le chimiste, le physicien. C'est, en effet, par des

emprunts fréquents à la mécanique, à la chimie, à la physique, aux beaux-arts, que le potier de terre réalise les conditions essentielles de fabrication rapide, économique et régulière qui peuvent lui assurer un bénéfice convenable; c'est par l'application des beaux-arts à l'industrie, qu'il obtient des formes commodes, élégantes et bien appropriées aux usages, que le consommateur, de plus en plus éclairé, recherche et réclame.

ORIGINE DES ARTS CÉRAMIQUES.

L'origine de l'industrie qui nous occupe n'a pas eu, comme celle du verre, les honneurs de la fable; mais cependant elle se perd dans la nuit des temps; elle remonte à la plus haute antiquité, et comme le dit M. Brongniart, si bon juge en pareille matière, il est probable que c'est, après l'art de fabriquer des armes pour se défendre et quelques tissus grossiers pour se garantir des injures du temps, celui que les hommes cultivèrent le premier. On peut s'en convaincre par la nature même des produits qui sont parvenus jusqu'à nous et qui remontent à l'origine du monde.

Placées sur les bords des grands fleuves, les premières sociétés trouvaient, en effet, dans les limons déposés par les eaux, une matière ductile, facile à travailler, prenant et conservant sans peine une forme convenable pour contenir les grains, et acquérant assez de solidité pour être transportée sans rupture à quelque distance du lieu de fabrication.

A cette période primitive, qui a duré de bien longues années, appartiennent des poteries déjà remarquables par la forme et l'ornementation, fabriquées sur divers points de la terre, échappées pour la plupart aux ravages du temps, par suite d'une destination particulière, je n'ose dire *religieuse,* qui les faisait enfouir avec la dépouille de ceux qui les avaient possédées. Issues d'une matière vaseuse, presque sans valeur, elles ont reçu de l'adresse de l'homme une valeur mille fois plus élevée que celle de la substance dont elles sont formées.

DÉVELOPPEMENTS ET PROGRÈS DES ARTS CÉRAMIQUES.

Terres cuites. — Un premier progrès fut réalisé lorsqu'on découvrit qu'en soumettant les vases de terre à l'action du feu, on leur enlevait, avec leur fragilité, l'inconvénient de se délayer dans l'eau;

il est facile de voir par les documents historiques que nous possédons, que les pâtes argileuses non cuites ont précédé presque partout celles qui doivent à la cuisson une plus grande résistance. Il faut rapporter à cette période toute la plastique des anciens et les poteries attribuées à l'art italo-grec ou romain, si remarquables au point de vue de la forme, du dessin et de la fabrication, et qui témoignent d'une manière irrécusable de la civilisation la plus avancée.

Mais les vases qui ne sont pas cuits à des températures élevées ou qui ne doivent pas à des compositions convenables la propriété d'être imperméables, restent poreux et absorbants. Un grand et nouveau progrès a donc encore été réalisé le jour où l'on a su recouvrir cette terre poreuse d'une couche vitreuse, imperméable, d'une *glaçure*. C'est alors, et seulement alors, que les poteries ont présenté les deux éléments caractéristiques des poteries modernes, le corps du vase ou la pâte, et la glaçure, c'est-à-dire le vernis, l'émail ou la couverte. C'est en perfectionnant les pâtes et les glaçures qu'on a développé les progrès que cette industrie présente aujourd'hui, surtout au point de vue des usages domestiques.

Poteries lustrées. — Les premières glaçures qui furent employées paraissent avoir été les glaçures silico-alcalines; on en a remarqué l'application sur certaines poteries italo-grecques, romaines, sur quelques poteries anciennes, arabes, persanes, américaines. Le vernis des poteries italo-grecques, si remarquable par l'époque de son apparition, par l'usage qu'on en fit et enfin par la perte des procédés mis en usage pour l'obtenir, ce vernis qui avait si vivement excité la curiosité de Chaptal, devait être étudié plus tard par MM. de Luynes et Brongniart, qui reconnurent sa véritable nature.

Poteries vernissées. — Le vernis de plomb ne fut découvert que longtemps après, mais il prit alors le caractère d'une grande fabrication. Quelques spécimens rares de pièces vernissées apparaissent bien, çà et là, dans les fabrications anciennes, romaine, arabe, anglaise du moyen âge, sans qu'on puisse préciser à quelle époque il convient de les rapporter; c'est ainsi qu'on cite, mais comme exception :

1°. Des fragments de poteries arabes, attribuées par M. Lenormant au IXe siècle ;

2°. Des fragments des vases tirés d'un tombeau de l'abbaye de Jumièges, qui date de 1120;

3°. Des carreaux du XIIIe siècle avec ornements incrustés et vernissés, attribués à cette époque, soit par la date des bâtiments dont ils faisaient partie, soit par le style incontestable de leurs ornements; ils viennent: 1° de Voulton près Provins; 2° de Fontainebleau, galerie des Chasses; 3° de Saint-Etienne-d'Agen; 4° de Quimperlé; 5° de Gisors; 6° du château des seigneurs de Mornay au Salève, près Genève.

4°. Antérieurement à cette époque, même de beaucoup, on a trouvé, dans la fabrication romaine des IIe, IIIe et IVe siècles de l'ère chrétienne, différents échantillons de pièces vernissées au plomb, savoir : 1° une petite lampe à glaçure verte; 2° une petite figurine accroupie à glaçure verdâtre; 3° un sanglier sous forme de petite bouteille; 4° enfin un fragment sur lequel est sculpté un lion en bas-relief, avec glaçure jaune-verdâtre. Mais le premier fait historique qui soit authentique est la découverte des procédés pour vernir au plomb, faite par un potier de Schelestadt vers 1283. Il est vrai d'ajouter que Passeri réclame en faveur de Pesaro en Toscane, l'application du vernis plombifère, d'abord sur la pâte pour l'année 1100, puis sur un engobe pour l'année 1300. Néanmoins la production de ces pièces ainsi fabriquées ne paraît pas représenter une pratique essentiellement industrielle. Depuis ces diverses époques, le vernis plombeux s'est enraciné dans la fabrication des poteries communes, contrairement aux sages principes de l'hygiène; il résistera malheureusement longtemps encore aux tentatives faites pour le remplacer.

Faïences. — On ne connaissait alors que des argiles donnant au feu des pâtes plus ou moins colorées. Les vernis plombeux, étant transparents, ne permettaient pas d'en dissimuler la couleur; l'introduction de l'oxyde d'étain dans la glaçure la rendit blanche, opaque, et donna toute facilité pour cacher, sous une couche plus ou moins épaisse d'un véritable *émail*, le ton généralement rougeâtre de l'argile cuite. C'est aux Arabes et aux Maures d'Espagne qu'il paraît juste de reporter l'honneur de cette découverte et de ce dernier perfectionnement. Bientôt la faïence émaillée se répandit en Italie, et cette fabrication y jeta le plus vif éclat pendant la durée des XVe et XVIe siècles. Les progrès de l'art et le développement de

la civilisation entraînèrent les productions céramiques au delà des ustensiles de ménage, et les fit sortir de la destination qu'elles avaient reçue des croyances primitives; elles devinrent des objets de luxe et même d'apparat dans l'ameublement. Toutefois on peut dire que ce changement est presque récent, au moins en Europe. Tous les amateurs des poteries d'art connaissent les bas-reliefs émaillés de Lucca della Robbia et les belles faïences de Pesaro, d'Urbino, etc., fabriquées dans le XVIe siècle. Et si ces belles poteries occupent dans toutes les collections une place importante, c'est qu'elles joignent au mérite d'une fabrication soignée celui d'un art remarquablement développé.

« Lorsque Lucca della Robbia à Florence, vers 1430, et Orazzio Fontana à Pesaro, vers 1540, découvrirent et portèrent tout de suite au plus haut degré de perfection la belle faïence connue alors sous les noms de *majolica, de terra invitriata,* les ducs de Toscane, et principalement les ducs Guidobaldo de la Rovere, admirant ces belles productions, en favorisèrent la fabrication par tous les genres d'encouragement. Les artistes les plus habiles du temps fournirent des dessins de formes et de sujets. D'habiles peintres les exécutèrent, et cette faïence, qui porta, dit-on, le nom de *porcelaine d'Italie,* devint pour les ducs de Toscane un objet digne d'être offert par eux aux personnages du plus haut rang, aux souverains mêmes. On cite les artistes qui travaillèrent au beau service dont le grand-duc fit présent à l'empereur Charles-Quint. Mais lorsque à la mort de Guidobaldo cette faïence devint un objet de commerce, sa fabrication dut être et fut négligée; l'art tomba dans les métiers. » (BRONGNIART.)

A peu près à la même époque, la faïence émaillée s'étendait en Allemagne, à Nuremberg, qui devint célèbre. En France, un homme célèbre à bien des titres, Bernard Palissy, créait, par les seules ressources de son génie, des poteries émaillées d'un genre tout nouveau et des faïences bien voisines, par leurs qualités, des véritables terres de pipe. Francois Ier et Henri II, son successeur, sans faire, pour cet illustre potier et pour sa fabrication, ce que le duc Guidobaldo de la Rovere avait fait pour les majolica, l'encouragèrent d'une manière efficace.

Mais les travaux de Bernard de Palissy ne semblent pas avoir été pour la France l'origine des faïences émaillées. Peu de temps

après lui, vers la fin du XVIe siècle, des ouvriers italiens vinrent fonder la fabrique des faïences de Nevers; à l'imitation des majolica, Nevers eut des fabriques florissantes jusque vers la fin du XVIIIe siècle; bientôt après, Rouen suivit cet exemple.

Lorsque les porcelaines de la Chine et du Japon, fabriquées dans ces contrées depuis bien des siècles, furent importées en Europe d'abord par les Portugais, puis par les Hollandais, l'industrie des produits d'art en reçut une rude atteinte. Les porcelaines furent préférées pour la décoration des appartements aux plus belles poteries émaillées de Nevers ou d'Italie. A mesure que la porcelaine devenait plus commune et moins chère, la faïence, abandonnée par les riches, ne trouva plus que des consommateurs trop pauvres ou trop indifférents aux œuvres d'art pour que la fabrication pût se maintenir à la hauteur qu'elle avait atteinte pendant le XVIe siècle. Bien déchue maintenant de son ancienne splendeur, elle lutte à peine aujourd'hui contre les faïences fines qui lui enlèvent la consommation populaire, comme la porcelaine autrefois l'a privée de la clientèle opulente. On peut prédire sa ruine complète avant la fin de ce siècle.

PORCELAINES. — L'importation de la porcelaine de la Chine et du Japon ne fut pas la seule cause de l'abaissement dans lequel tomba la faïence émaillée. L'émulation qu'excita dans toute l'Europe la vue de ces admirables produits de l'Orient, conduisit à la découverte de deux poteries nouvelles, l'une *dure* à pâte très-dense, à glaçure résistante, analogue dès lors à la porcelaine de Chine; l'autre *tendre*, bien différente par sa nature et son mode de fabrication, ayant une glaçure plombifère facilement rayable : les porcelaines dures et tendres furent créées. Insistons, dès à présent, sur les différences que présentent ces deux espèces de poteries.

Le caractère distinctif de la porcelaine résulte, comme nous le verrons plus loin, de la blancheur et de la transparence de la couverte comme de la translucidité de la pâte. Cette dernière propriété tient au commencement de vitrification qu'on peut obtenir par plusieurs procédés différents : la blancheur résulte de l'absence de tout principe colorant.

On trouve dans certaines contrées des gîtes d'une argile blanche qui contient une petite quantité de matières alcalines : c'est le *kaolin*. Par le mélange de cette terre avec certaines roches fusibles

à de hautes températures, et qu'on rencontre généralement dans les mêmes endroits que le kaolin, on prépare des pâtes qui ont une plasticité suffisante pour le façonnage, et qui présentent cette propriété remarquable de donner des produits translucides par la cuisson, tout en conservant leur blancheur. La couverte qu'on applique sur ces porcelaines cuit en même temps qu'elles à une très-haute température; elle est formée de matières terreuses et alcalines, et comme la température de sa fusion est très-élevée, elle est dure et très-résistante; de là le nom de *porcelaine dure* qu'on donne à cette sorte de poterie.

C'est en Saxe que Böttger obtint pour la première fois en Europe de la véritable porcelaine dure. Cette invention, qui date de 1709, se répandit de là dans toute l'Europe, malgré tous les efforts que fit l'électeur de Saxe pour en conserver le monopole. Les gîtes de kaolin de Saint-Yrieix ne furent découverts en France qu'en 1765. Quelques années après, la fabrication de la porcelaine dure fut établie à Sèvres par Macquer, et ensuite en France dans un grand nombre de manufactures. Cette fabrication est aujourd'hui mise au rang des principales industries de cette contrée.

Plusieurs années avant qu'on découvrît en Saxe le kaolin et le secret de la fabrication de la porcelaine dure, c'est-à-dire avant 1709, on fabriquait en France une poterie dont la pâte était principalement formée par une *fritte*, sorte de matière vitreuse imparfaitement fondue, préparée d'avance. La couverte de cette porcelaine était plombeuse, fusible à des températures peu élevées et facile à rayer; c'est à cette espèce de porcelaine, connue sous le nom de *porcelaine tendre*, qu'il faut rapporter ces belles poteries dont la fabrication a jeté sur la manufacture de Sèvres, pendant la dernière moitié du XVIII[e] siècle, un si vif éclat. Cette porcelaine, fort remarquable au point de vue de l'art par les ressources qu'elle présente au décorateur, offre actuellement peu d'importance sous le rapport industriel. La fabrication n'en est plus représentée dans l'Europe continentale que par deux établissements très-voisins l'un de l'autre, d'une origine commune, l'un près de Valenciennes, à Saint-Amand-les-Eaux, l'autre en Belgique, à Tournay. Mais la décoration de cette porcelaine prend à Paris une extension considérale par la contrefaçon des objets de vieux Sèvres qui présentent une valeur souvent fabuleuse. On a repris d'ailleurs

la fabrication de cette porcelaine dans la manufacture impériale de Sèvres, qui ne veut ni ne doit aujourd'hui rester exclusivement une manufacture de porcelaine dure. Un établissement de cette renommée, que l'Europe nous envie, doit marcher à la tête de toutes les fabrications céramiques et n'exclure aucune sorte de produits. Sa noble mission est d'introduire le goût des arts et les perfectionnements successifs dont toutes les pratiques industrielles sont susceptibles. On a pu voir, à la dernière exposition de Paris en 1855, comment l'Administration comprend la mission qui lui est confiée.

« La découverte des porcelaines, et surtout l'introduction de la porcelaine chinoise en Europe, poteries bien plus brillantes et bien plus solides que les faïences et susceptibles de recevoir tous les genres d'ornements imaginables, produisit vers la fin du XVIIIe siècle le même étonnement, le même mouvement dans les arts du dessin que celui que la faïence avait fait naître vers le XVe siècle. Les princes voulurent de même s'attribuer exclusivement la fabrication de cette belle poterie, ou du moins en honorer les produits par des encouragements de toute nature et par la plus noble destination; elle fut pour eux, comme elle l'est encore aujourd'hui, un des objets les plus précieux des présents royaux et diplomatiques. » (BRONGNIART.)

La manufacture de Sèvres, comme on le sait, n'a pas eu pendant de longues années d'autre devoir, d'autre raison d'être, que de fournir aux générosités des souverains qui ont successivement occupé le trône.

FAÏENCE FINE ANGLAISE, CAILLOUTAGES, PORCELAINE OPAQUE. — Pendant que le continent s'occupait de la fabrication de la porcelaine dure, l'Angleterre perfectionnait celle des terres de pipe. L'introduction, vers 1725, par Astbury, du silex broyé dans les pâtes, formées auparavant uniquement d'argile plastique, puis les travaux d'un potier célèbre, Wedgwood, auquel il n'a manqué, pour devenir aussi populaire que Bernard Palissy, que les vicissitudes et les misères de la vie, avaient amené, vers la fin du XVIIIe siècle, la fabrication des poteries anglaises à un degré d'avancement fort remarquable. Wedgwood créait encore vers la même époque ses gris fins aux formes imitées de l'antique, aux sculptures pleines d'élégance et de finesse dans l'exécution. La fabrication de la porcelaine de son côté réalisait de nouveaux progrès. On dé-

couvrait les kaolins et les pegmatites altérées (cornishstone du Cornwall). L'emploi des moules de plâtre importé de France par Ralph Daniel, l'usage des kaolins et feldspaths de Cornouailles par John Cookworth et Ryan, celui du phosphate de chaux des os par William Littler, l'impression sur glaçure par Sadler et Green, l'impression en bleu sur faïence fine et sur porcelaine tendre en 1780 par John Turner de Gangley, permettaient d'obtenir des produits plus beaux et d'une fabrication plus économique que par le passé. Les grandes guerres de la Révolution n'avaient pas arrêté l'essor industriel du Royaume-Uni; celles du premier Empire n'avaient pu gêner le développement de ses ateliers ni ralentir ses exportations. Maîtresse des mers, l'Angleterre avait vu ses débouchés s'accroître de tous ceux qu'elle avait enlevés au commerce des nations rivales.

A la paix générale en 1816, l'Angleterre possédait une fabrication très-développée de ces terres de pipe perfectionnées que nous appelons *cailloutages*, de grès cérames, de porcelaines tendres. En variant les compositions des pâtes et des vernis, Wedgwood et ses imitateurs avaient créé plusieurs sortes de poteries généralement d'un bon usage, et bien supérieures pour l'aspect ou la solidité aux terres de pipe et faïences émaillées, c'est-à-dire à glaçure stannifère, qu'on fabriquait alors sur le continent. Le prix peu élevé, la bonne fabrication de ces produits, leurs formes commodes, leur auraient conquis tous les marchés de l'Europe, si les gouvernements n'avaient cru devoir protéger les industries indigènes par des tarifs de douanes très-élevés, ou même maintenir, comme en France, une prohibition complète des produits anglais. La loi du 15 mars 1791, autorisant l'importation en France de la poterie commune et de la porcelaine, avait été rapportée par le décret du 1er mars 1793, qui interdisait toute relation commerciale avec les nations coalisées contre la France, et rangeait les poteries de ces deux dernières espèces parmi les produits dont le commerce était expressément défendu. La loi du 10 brumaire an V confirma cette prohibition, et si les lois de douanes postérieures n'ont pas modifié cet état de choses, elles changèrent, tacitement du moins, cette *mesure de guerre* en un moyen de protection. La porcelaine était loin de suffire à la consommation, et les prix de cette poterie, au moins trois fois plus élevés à cette

époque qu'ils ne le sont aujourd'hui, en défendaient l'usage à la plus grande partie des consommateurs.

Si l'Exposition universelle de Londres en 1851 avait eu lieu trente-cinq ans plus tôt, elle aurait permis de constater certainement en faveur de l'Angleterre, en dépit des efforts de toutes les autres nations, une immense supériorité dans la fabrication des poteries à l'usage des classes moyennes. Mais l'exemple donné chez nos voisins et l'expérience qu'ils avaient acquise n'ont pas été sans porter leurs fruits, surtout chez nous, et les progrès que nos arts céramiques ont faits depuis le commencement du siècle sont de la plus haute importance. Bien plus, la fabrication des cailloutages serait capable, au point de vue de la qualité, de lutter aujourd'hui contre les produits similaires anglais, si des considérations d'un tout autre ordre, la question économique, qui domine de si haut ce sujet de discussion, n'engageait encore à présent à n'admettre qu'avec la plus grande réserve la présence sur nos marchés, en concurrence avec les produits français, des productions des fabriques étrangères. Pour être juste, j'ajouterai que les porcelaines tendres à pâte artificielle phosphatique, à glaçures plombifères, les seules fabriquées en Angleterre, étaient, sous le rapport de la qualité, certainement inférieures aux porcelaines dures, à couverte feldspathique, que les manufactures privées du continent fabriquaient en grand nombre à l'instar des manufactures de Saxe et de Sèvres.

CAUSE DES PROGRÈS DES ARTS CÉRAMIQUES.

Les Expositions de Londres en 1851 et de Paris en 1855 viennent de mettre en présence l'industrie céramique anglaise et celle de toute l'Europe manufacturière. Malgré le parti pris par certains fabricants de s'abstenir d'exposer, tant à Londres qu'à Paris, on a pu constater, dans ces deux circonstances, combien est générale et supérieure la céramique moderne : l'ensemble de toutes ces fabrications variées, qui forment un faisceau des plus complets et des plus instructifs, met en lumière, sans qu'il soit besoin de beaucoup insister, les causes de toutes ces améliorations, de ces rapides progrès, évidemment liés avec le développement des sciences qui fournissent des matériaux nombreux ou prêtent un concours efficace aux arts céramiques. Au nombre de ces sciences inconnues des anciens, figurent la minéralogie, qui a fait découvrir une

multitude d'éléments nouveaux propres à la fabrication et à la décoration des poteries, et la chimie, qui, enseignant les moyens de les purifier, permet de les employer; la physique et la mécanique, qui simplifient les opérations, assurent le succès des opérations et diminuent le prix de revient, l'élément le plus important du prix de vente dans la production moderne.

« Aux argiles, aux marnes, aux ocres, bases ordinaires des pâtes et des matières colorantes des poteries anciennes, les modernes ont ajouté, parmi les substances terreuses, la craie, la magnésie, le quartz, le silex, le talc, le feldspath, le kaolin; parmi les substances salines, le gypse, le phosphate de chaux, le sulfate de baryte, le borax, l'acide borique; parmi les métaux, aux innombrables préparations qu'ils ont su donner au fer, à l'or, au plomb, à l'étain, au cuivre, métaux connus des anciens, mais peu employés par eux dans les arts céramiques, les modernes ont ajouté : le cobalt, l'antimoine, le zinc, le chrome, l'urane, le manganèse, le platine; et la chimie, modifiant tous ces corps et leurs propriétés fondantes et colorantes, a su fournir aux potiers de nos jours une multitude de composés dont l'antiquité ne pouvait faire usage. Or on remarquera que la découverte de tous ces corps et de leurs propriétés date presque du même temps que celle des faïences italiennes, anglaises et françaises.

» On peut juger facilement combien ces découvertes ont dû multiplier les sortes de poteries, et de plus étendre dans une multitude de directions les modifications que l'emploi de ces corps et les proportions de leur mélange ont dû faire naître. De là, le nombre considérable d'espèces de poteries que les arts et le commerce nous fournissent actuellement, etc. » (Brongniart.)

C'est, dans l'espace de quatre siècles au plus, en Europe, que la poterie a passé de l'état naissant, de l'état le plus grossier à l'état de perfection remarquable que nous avons journellement devant les yeux, sous le rapport de la solidité, de l'utilité, de l'éclat. Les anciens, frappés d'étonnement par les ouvrages des premiers potiers, dont les arts du dessin faisaient le principal mérite, ont porté leur considération pour ces artisans jusqu'à nous transmettre les noms des plus célèbres d'entre eux. *Dibutade*, de Sycione, inventeur de la plastique en terre cuite; *Corœbus*, d'Athènes, qui vivait environ 1500 avant Jésus-Christ et passe pour l'inventeur

de la poterie; *Talus*, neveu de Dédale, auquel on attribue l'invention du tour à potier, 1200 avant Jésus-Christ; *Thériclès*, de Corinthe, qui était très-habile; *Chéristrate*, renommé par sa célérité. L'histoire honore de même dans Lucca della Robbia l'invention de la faïence italienne; dans Bernard Palissy, celle des faïences françaises; dans Böttger, la découverte de la composition céramique qui a conduit à la porcelaine allemande; dans Wedgwood, le créateur de la faïence fine anglaise, et c'est justice; de pareils hommes, dont les travaux ont contribué soit au développement du bien-être des générations humaines, soit à l'élévation de leur esprit par les nobles jouissances des arts, de pareils hommes méritent leur illustration; ils ennoblissent le travail.

IMPORTANCE ACTUELLE DE LA CÉRAMIQUE.

Nous terminerons cet aperçu par des détails plus précis sur l'état dans lequel se présente aujourd'hui la fabrication de la poterie. Les conditions d'existence des manufactures qui fabriquent sur une grande échelle permettront certains parallèles utiles sans doute; les rapports de la fabrication avec les douanes intéressent le consommateur tout aussi bien que le fabricant. Nous distinguerons en conséquence plusieurs espèces de fabrications, et nous remonterons à l'époque de 1800 qui commence ce siècle. Les considérations présentées ici résultent de documents réunis à l'occasion des Expositions de 1851 et 1855 et du remaniement des lois de douanes relatives aux poteries.

Influence française, anglaise, allemande. — Cherche-t-on à se faire une idée des progrès réalisés pendant ces cinquante dernières années dans la fabrication des poteries; veut-on connaître ce qu'étaient, au commencement de ce siècle, les différentes industries qui s'y rattachent et ce qu'elles sont aujourd'hui, nous remarquerons que toute l'action utile pour améliorer ces produits doit être partagée, pendant cette période, entre trois puissances : l'Angleterre, la France et les pays allemands. Nous ne parlerons ici que des pays européens; nous ne voudrions rien dire, dans le tableau que nous allons tracer, des progrès réalisés soit en Chine, soit au Japon, ces pays où depuis des temps immémoriaux on fabrique avec la plus grande habileté la poterie la plus perfectionnée, la porcelaine dure, dont ils furent le ber-

ceau. Nous croyons qu'on nous accordera que nulle part la transformation des produits et leur amélioration n'ont été plus profondes qu'en France : un dernier coup d'œil rétrospectif sur les années qui nous séparent de l'époque de 1810 nous en fournira la preuve évidente. Cette circonstance ne paraît pas tenir à ce que j'ai pu suivre avec plus de facilité chez nous que partout ailleurs la marche des arts céramiques; elle s'explique très-naturellement par l'état de médiocrité dans lequel nos terres de pipe, la seule poterie à la portée de la majeure partie des consommateurs, étaient restées stationnaires, tandis qu'en Angleterre, depuis les travaux de Wedgwood, cette fabrication s'était transformée d'une manière complète en des cailloutages de qualités très-remarquables. La fabrication de la porcelaine dure, en plein développement, satisfaisait aux besoins de la classe aisée, comme encore actuellement elle tend à accroître ses débouchés, au détriment de la faïence fine, en diminuant ses prix. Le besoin d'améliorations ne se faisait donc pas impérieusement sentir.

Quant à l'Allemagne proprement dite, la fabrication de la porcelaine dure était beaucoup plus répandue, même à l'usage des masses, que dans tout autre pays, et l'on s'y était à peine préoccupé de la fabrication des faïences fines qui devaient bientôt prendre un grand développement dans les provinces Rhénanes.

Les progrès réalisés dans la fabrication des poteries fines à pâte opaque tirent presque tous leur origine d'Angleterre; établie ensuite sur les bords du Rhin, cette fabrication avait pénétré chez nous. Les terres de pipe françaises, faites pour la première fois par Potter, vers l'époque de la paix d'Amérique, sortirent d'assez bonne qualité d'abord des fabriques de Montereau, dirigées par un Anglais du nom de Hall. Les fabriques de Choisy-le-Roi, de Paris, de Chantilly et de Creil, puis de Valentine, négligèrent leurs produits; la pâte devint de moins en moins cuite, pour épargner le combustible, et la glaçure de plus en plus tendre. Ces éléments défectueux ne constituèrent bientôt plus qu'une poterie honteusement médiocre, sale et d'un très-mauvais usage; une seule manufacture, celle de Sarreguemines, conserva la bonne qualité de ses produits et par conséquent sa réputation.

Dans ces circonstances, vers 1824, se placent les publications de M. de Saint-Amand sur les produits anglais recueillis et exa-

minés par lui pendant plusieurs voyages en Angleterre. D'après M. Brongniart, les premiers essais datent d'une manière authentique de 1824, 1827, 1829 et 1830. A cette époque, les établissements de Creil, de Montereau, de Choisy-le-Roi, de Toulouse, d'Arboras, de Bordeaux, de Longwy et de Gien, ou n'existaient pas, ou n'avaient rien produit d'analogue à ce que nous nommons *porcelaine opaque*. C'est donc aux idées répandues par M. Saint-Amand et aux premières notions publiées par lui, quelque incomplètes qu'elles aient été, qu'il est juste d'attribuer l'élan que prit dans notre pays la fabrication de ces poteries. Nous pouvons, dans nos Expositions, en suivre le développement pour ainsi dire pas à pas, et les voir si mauvaises en 1829, si médiocres encore en 1834, meilleures en 1839, devenir dès 1844 presque irréprochables sous le rapport des qualités intérieures ou extérieures.

Mais si l'idée, pour ainsi dire théorique, appartient à M. de Saint-Amand, c'est à la fabrique de Montereau, puis bientôt à celle de Creil, qu'on doit la réalisation pratique de l'idée, c'est-à-dire la véritable introduction industrielle de la poterie dite en France *porcelaine opaque*.

En ce qui concerne plus particulièrement les faïences fines, l'Exposition de 1855 a permis de constater que toutes les poteries à pâte fine et sonore, celles du Staffordshire, de Creil, de Montereau, de Mettlach, de Bordeaux et de Kéramis, réunissent un ensemble de qualités qui en font une poterie bien précieuse pour les usages domestiques. La dureté de la glaçure, la couleur de la pâte, la variété des formes, l'éclat de l'ornementation, obtenue sous glaçure par une seule cuisson, au moyen des méthodes rapides de l'impression, font des cailloutages une poterie bien voisine des porcelaines dures, et permettront à ces produits d'occuper longtemps encore leur place sur la table des classes moyennes, servie il y a près d'un siècle par la faïence commune à glaçure stannifère.

ORGANISATION DES MANUFACTURES DE PRODUITS CÉRAMIQUES.

1°. En France. — Aujourd'hui, la fabrication des cailloutages, qui en France a toujours été mise en pratique dans des établissements considérables, est exercée dans plusieurs centres importants, et c'est à cette circonstance, nous devons le constater, que sont dues la rapidité du progrès et la persévérance avec laquelle le suc-

cès a été poursuivi. La difficulté des transports, le bas prix de ces produits ont forcé tous les producteurs à se placer dans des centres éloignés, de manière à se mettre à la portée des consommateurs, sans avoir à redouter une concurrence ruineuse ou par trop menaçante. Nous verrons tout à l'heure combien est différente sous ce rapport l'organisation anglaise. Grâce à ces précautions, la plupart de nos fabriques de cailloutages, assurées du placement de leurs produits, montées avec des capitaux suffisants, débarrassées d'une rivalité qui n'aurait d'autre effet que d'amener sans nécessité des baisses de prix malencontreuses, sont dans un état assez prospère. Il ne faut pas se dissimuler que la concurrence créée par le réseau des chemins de fer qui bientôt traversera la France, rendra prochainement possible une lutte sérieuse entre nos différentes manufactures, et que plusieurs pourront succomber.

Les conditions d'existence des manufactures de porcelaine dure en France sont bien différentes. La fabrication de cette poterie n'a reposé jusqu'à présent que sur de petits capitaux, disséminés dans plus de quarante fabriques, qui pour la plupart n'ont eu qu'une existence éphémère, et qui passent de main en main. La cuisson de la porcelaine au moyen de la houille, lorsque toutes les conditions de réussite auront été bien étudiées, doit permettre un jour ou l'autre, et ce jour n'est peut-être pas bien éloigné, de grouper auprès des mines de houille les manufactures de porcelaine. Le déplacement progressif des fabriques et la concentration inévitable de la fabrication dans de grands établissements changeront radicalement, sans doute, la situation de ces manufactures, et vraisemblablement alors des recherches plus suivies, des directions de plus en plus intelligentes ajouteront encore aux mérites déjà si grands de la fabrication de la porcelaine française. Rien ne permet de supposer que cette industrie, appuyée sur des capitaux considérables, réunis dans des mains habiles, doive avoir une existence éphémère et ne puisse espérer un avenir aussi prospère, aussi brillant, aussi certain que celui des manufactures de glaces et de cristaux.

Nous n'avons rien dit dans tout ce qui précède de la poterie de terre grossière, de la faïence commune à glaçure stannifère, des grès communs vernissés ou non. Ces poteries, qui se font à peu près partout, et qui s'adressent principalement aux consommateurs

peu aisés, se consomment généralement sur place; elles doivent être livrées, peut-être la faïence exceptée, à des prix tellement bas, qu'il n'y a guère possibilité de les grever de frais de transport. Ces produits, objets d'une consommation journalière et considérable, se fabriquent en nombre immense, et la quantité va toujours en augmentant, au moins en ce qui concerne la fabrication française; ce développement est remarquable, même en présence de la concurrence que font aux poteries de terre la fonte et la tôle émaillées, le fer-blanc, qui depuis quelques années satisfont sous forme d'ustensiles de ménage aux besoins les plus pressants des classes les plus nécessiteuses, et sont appliqués chaque jour à des emplois nouveaux.

La faïence commune, très-répandue il y a cent ans, abandonnée par le riche, lutte à peine maintenant avec les faïences fines, qui lui enlèvent la consommation populaire, comme la porcelaine autrefois l'a privée de la clientèle opulente. Toutefois, appelée dans peu de temps à perdre les débouchés que lui avaient ouverts les usages de la table, elle voit s'ouvrir devant elle un nouvel avenir; elle cherche à pénétrer dans le domaine de l'art et à reconquérir la position élevée dont elle eût pu ne jamais déchoir. Dans l'état actuel des choses, la France et la Hollande, l'Espagne et le Portugal, sont à peu près les seules contrées qui s'occupent de cette fabrication, et la France exporte encore pour une somme assez considérable de faïences communes, destinées aux usages domestiques. Mais il est certain que cette faïence a disparu en grande partie déjà devant les terres de pipe, et celles-ci devant les cailloutages anglais. Que deviendra cette fabrication? Nous croyons probable que dans un avenir qui n'est peut-être pas éloigné, les cailloutages, à leur tour, perdront de leur importance devant les porcelaines dures, la seule poterie par excellence pour les objets de service.

Mais en France, l'existence des manufactures de faïence fine pourrait être menacée par toute crise commerciale entravant l'entrée de l'acide borique. L'introduction de cet acide et celle du borax dans les glaçures des faïences furent l'une des causes principales de l'amélioration de ces poteries; et si d'une part on trouvait impossible de se passer d'acide borique, si d'autre part on n'arrivait pas à se créer d'autres sources capables de fournir cette

matière et de suppléer à celles de Toscane, l'intérêt des consommateurs serait en droit de demander au Gouvernement, devant la décadence de nos faïences fines, telle mesure qui conduirait à leur ruine plusieurs de nos fabriques aujourd'hui florissantes.

Quoi qu'il doive advenir, nous engageons les fabricants qui nous consultent à diriger tous leurs efforts vers l'amélioration de la porcelaine dure. La question de bon goût dans la forme et dans la décoration assure à leurs produits une préférence marquée; qu'ils cherchent à la conserver et qu'ils se préoccupent dès aujourd'hui de la lutte qu'ils auront peut-être à soutenir plus tard sur les marchés étrangers; qu'ils n'oublient pas que d'autres pays que les nôtres possèdent à la fois de grandes richesses en combustibles minéraux et tous les matériaux propres à la fabrication de la porcelaine dure.

Sous le rapport de l'économie de la main-d'œuvre, du bon marché des matières premières, les événements qui se préparent à la Chine sont peut-être de nature à donner aux porcelaines leur plus grande extension, en rendant librement ouvert un pays qui, convenablement exploité, peut conquérir et conserver le monopole de la fabrication.

En Europe d'ailleurs, de nombreux gîtes de kaolins sont exploitables, et quantité d'argiles blanches ou légèrement ferrugineuses associées à des roches granitiques suffisamment fondantes peuvent servir à faire à bas prix des porcelaines communes d'un usage bien supérieur à celui de toutes les autres poteries opaques.

Quant aux porcelaines tendres, réservées encore pour longtemps presque exclusivement aux objets de décoration, elles ne peuvent guère espérer un développement industriel considérable; elles peuvent d'ailleurs avoir à lutter un jour, à cause de leur prix élevé, avec les faïences à glaçure stannifère, qu'un façonnage facile et peu coûteux doit ramener avantageusement à leur point de départ: l'ameublement et la décoration monumentale. Ces dernières pourront alors apparaître avec des qualités nouvelles, qu'elles n'eussent probablement jamais possédées, si, par leur destination dernière, elles n'étaient devenues d'un usage domestique.

Dans les circonstances présentes, la fabrication de la poterie donne lieu presque partout à des transactions considérables. Le travail de statistique générale, commencé dans toute l'étendue du

territoire de l'Empire français, procurera dans quelques années le moyen d'établir exactement la situation de toutes les industries qui sont exercées sur son sol. Les seules données positives qu'on possède aujourd'hui concernent notre commerce d'importation et d'exportation; d'après ces données, le poids des produits exportés depuis 1827 aurait augmenté dans des proportions considérables, car ils seraient entre eux comme les nombres 1000, 1595 et 4166 pour les années 1827, 1840 et 1850. Nous reviendrons tout à l'heure sur ce sujet. L'intéressant ouvrage de M. Schnitzler, *de la Création de la richesse, etc.*, porte à 27,500,000 la valeur créée par la fabrication en France des porcelaines, faïences et poteries de terre en général. La fabrication de la tuile et de la brique ajoute à ce chiffre une valeur de 66,500,000; mais il faudrait retrancher de ce nombre la valeur créée par la fabrication de la chaux et par celle du plâtre comprise dans cette somme.

2°. En Angleterre. — Malgré cette proportion croissante que l'Angleterre elle-même ne peut offrir, l'Angleterre occupe le premier rang quant à l'importance commerciale de la fabrication céramique. En 1850, d'après le relevé fait officiellement par l'administration anglaise, son exportation a porté sur 75,939,818 pièces de poteries de toutes sortes (*earthern ware of all sorts*), représentant une valeur de 25,000,000. L'Amérique, la Suède, la Norwége, l'Italie, les villes anséatiques, la Toscane et, dans l'intérieur des terres, l'Autriche, ont offert aux produits des fabriques anglaises des débouchés assez considérables pour que l'exportation, qui n'était en 1832 que de 11,474,125 francs, dépasse cette année le chiffre de 32,000,000. Voici comment s'est accrue depuis 1851 cette exportation :

1851......	28,064,275	francs pour	84,373,367	pièces.
1852......	28,797,425	»	89,232,000	»
1853......	33,431,625	»	100,151,984	»
1854......	32,686,850	»	92,673,489	»

L'organisation céramique anglaise diffère considérablement de celle que nous avons signalée pour la France. Loin d'être éparse sur toute la surface du territoire, elle se trouve à peu près circonscrite dans la même localité, que pour cette raison on nomme les *Potteries;* c'est une partie du Staffordshire. On compte dans

cet arrondissement, sur une étendue d'environ 1 myriamètre, 144 fabriques de cailloutages, grès cérames, porcelaine tendre, occupant plus de 60,000 individus de tout sexe et de tout âge; ce chiffre représente en moyenne 417 ouvriers par établissement.

La ville principale des *Potteries* est Burslem; les autres lieux les plus remarquables par leurs manufactures de poteries sont, en allant du nord au sud : Goldenhill, Longport, Newport, Hanley, Cobridge, Shelton, Stoke-upon-Trent, et enfin jusqu'à l'extrémité méridionale le village d'Etruria, fondé par Wedgwood en 1770.

Plusieurs cours d'eau, le canal du grand Tronc, le canal de Newcastle, traversent ce canton et mènent au pied même des fabriques les bateaux dans lesquels on charge les produits fabriqués en échange des matériaux et des matières premières. Une circulation par voie ferrée relie encore aux principaux points du littoral ce centre d'une fabrication colossale.

De tels éléments de succès doivent assurer pour longtemps un avenir prospère; ils autorisent à redouter pour les produits des manufactures françaises, dans un avenir assez rapproché de nous, une lutte sérieuse que nous n'aurions pas à craindre avec les autres nations.

3°. En Suède, en Norwége, en Danemark. — La Suède, la Norwége et le Danemark, qui ont, les deux premières quelques fabriques de faïence fine, et la troisième des fabriques de porcelaine, ne peuvent offrir qu'un intérêt médiocre relativement aux relations internationales. En effet, ces manufactures n'ont pas de développements suffisants pour répondre aux besoins de ces contrées; elles reçoivent aujourd'hui des quantités considérables de produits céramiques fabriqués en Angleterre.

4°. En Italie. — L'Italie, qui figure aussi parmi les contrées que l'Angleterre approvisionne de poteries, cherche actuellement à conserver le numéraire qu'elle donne en échange; mais les manufactures qu'elle possède ne peuvent exporter; elles n'auraient donc qu'une très-faible influence sur la concurrence que nos marchés devraient attendre d'elles, si la prohibition qui pèse sur les faïences fines et terres de pipe venait à disparaître, ou si les droits que la porcelaine doit acquitter devaient être diminués.

5°. En Espagne, en Portugal. — La même observation doit être faite en ce qui concerne les productions céramiques de l'Espagne

et du Portugal. En Espagne, plusieurs fabriques, à Sargadelos, à Séville, à Madrid, cherchent l'amélioration de leurs produits; mais ces poteries n'offrent encore que des qualités inférieures les rapprochant beaucoup trop des poteries tendres, jaunâtres, rayables qu'on fabriquait chez nous vers les premières années de ce siècle. Ces manufactures n'ont ni des ressources suffisantes, ni des fabrications assez importantes pour arriver sur les marchés français; elles ne satisfont pas aux demandes locales. En Portugal, les établissements de Coïmbre et de Vista-Alegre ne sauraient, de longtemps encore, songer à réserver pour l'exportation une partie de leurs faïences et de leurs porcelaines.

6°. En Belgique. — L'organisation céramique de la Belgique se rapproche beaucoup plus de celle de la France que de celle de l'Angleterre. La porcelaine dure, la faïence et les grès y sont fabriqués sur une assez grande échelle, et les conditions avantageuses qu'entraînent la présence d'un combustible d'une bonne qualité et d'un prix modéré, d'excellentes terres, et des communications promptes et faciles, permettront peut-être un jour sur nos marchés une concurrence sérieuse, au moins pour les grès et les faïences fines.

La Belgique est reliée par le Luxembourg et les provinces Rhénanes à nos manufactures de l'Est, mais en dehors de notre frontière; toutes les manufactures étrangères qui, de ce côté, pourraient approvisionner notre marché se trouvent placées à peu près dans les mêmes conditions que la production belge, c'est-à-dire qu'elles jouissent des mêmes avantages pour le transport, la houille, les terres et les choix des matières premières. Les fabriques de Mettlach, Vaudrevanges, Septfontaines, Kéramis sont admirablement placées pour écouler à la fois, sur les deux côtés du Rhin, aussitôt qu'il leur sera possible de le faire, les divers produits qu'elles établissent.

7°. En Prusse, en Autriche. — Quant aux pays allemands, la Prusse, l'Autriche, la Bohême, la Saxe, leur production céramique principale est la porcelaine dure; la faïence et les grès que la consommation réclame proviennent principalement des provinces Rhénanes, dont les produits circulent au loin, faute d'une concurrence sérieuse. On ne compte en dehors de Mettlach et Vaudrevanges que quelques petites manufactures.

IMPORTANCE COMMERCIALE DES ARTS CÉRAMIQUES.

J'ai dit que la fabrication de la poterie donnait lieu presque partout à des transactions importantes. Les considérations de cet ordre ajoutent certainement à l'intérêt que présentent les arts ou les sciences, et s'il était possible d'établir une statistique de l'influence des arts céramiques sur la circulation du numéraire, on donnerait assurément la preuve que la fabrication des ouvrages de terre cuite de toutes sortes peut être placée sous ce rapport au rang des plus utiles et des plus intéressantes. Les données numériques que nous avons déjà présentées au sujet de l'organisation des industries céramiques en Angleterre et chez nous, conduisent à cette conclusion ; elle est confirmée par les chiffres qui composent les tableaux suivants, et qui dénotent dans cette fabrication des progrès et des développements incessants.

1°. En France. — Sans remonter au delà de 1815, époque antérieurement à laquelle il serait difficile de trouver des documents nécessaires pour grouper des nombres suffisamment exacts, j'ai cru devoir réunir dans des tableaux synoptiques les valeurs correspondantes aux affaires *résultant pour la France* de l'importation et de l'exportation des diverses poteries classées par espèces. Les éléments manquaient pour toutes les poteries, je ne les ai trouvés au Ministère de l'Agriculture et du Commerce pour les années 1815 à 1827 que pour les porcelaines.

Ces résultats sont réunis dans le tableau suivant, extrait de la statistique de M. Moreau de Jonnès.

ANNÉES.	COMMERCE spécial.	COMMERCE général.	ANNÉES.	COMMERCE spécial.	COMMERCE général.
	fr	fr		fr	fr
1815	1,273,368	»	1821	2,696,260	»
1816	1,865,655	»	1822	2,757,656	»
1817	2,488,240	»	1823	2,395,445	»
1818	2,753,685	»	1824	2,595,300	»
1819	2,797,030	»	1825	3,013,755	3,013,755
1820	2,293,295	»	1826	2,993,840	2,998,165

Depuis 1827, les documents relatifs au mouvement commercial de la France ont été recueillis avec soin, et j'ai pu, grâce à la bienveillance de M. Fleury, chef de la division du commerce extérieur au Ministère de l'Agriculture, du Commerce et des Travaux publics, grâce à l'obligeance de M. Chemin Dupontès, chef du bureau des faits commerciaux au même département, dresser les tableaux qui suivent.

Les renseignements recueillis par le département de l'Agriculture, du Commerce et des Travaux publics sont réunis au point de vue des douanes. Ils sont donc divisés par groupes conformes aux classes de poteries acceptées par la loi. Nous suivrons ici la même classification, et nous distinguerons les carreaux, les tuiles et les briques, les poteries grossières, les faïences communes, les faïences fines, les grès communs, les grès fins, les porcelaines communes et les porcelaines fines. Nous avons placé en regard les poids des marchandises exportées et importées, en conservant la distinction établie au Ministère entre le commerce spécial et le commerce général; toutefois, nous ne donnons les chiffres afférents à ces deux commerces que dans le tableau d'ensemble.

Par *commerce spécial*, on entend le mouvement créé par les produits fabriqués particulièrement en France; par *commerce général*, on entend le mouvement simultané d'importation provenant de l'entrée collective des produits français et des produits des manufactures étrangères. Ces commerces sont séparés par classes de poteries. L'unité est le millier, c'est-à-dire le poids du tonneau de mer, 1,000 kilogrammes. J'aurais pu présenter ce mouvement, comme on le fait, par les valeurs monétaires exprimées en francs; mais il faut admettre une valeur fictive pour chaque kilogramme des poteries des diverses classes. Les progrès de l'industrie amènent des baisses de prix, et les chiffres ainsi fixés ne sont plus comparables. Nous adoptons ici comme moyens de comparaison les poids de marchandises importées ou livrées à l'exportation; du reste, on peut passer facilement d'un ordre d'idées à l'autre en connaissant la valeur fictive regardée comme officielle, donnée, terme moyen, à chaque kilogramme de poteries. Depuis 1818, on avait adopté, chez nous, les bases suivantes, je les place en regard des valeurs réelles nommées *valeurs actuelles* qui sont fixées tous les ans par une Commission dite des *valeurs*.

Valeur officielle des diverses poteries.

VALEURS OFFICIELLES des diverses classes de poteries par kilogramme.	POTERIE com-mune.	FAÏENCE.	GRÈS com-mun.	GRÈS fin.	PORCELAINE com-mune.	PORCELAINE fine.
(De 1818 à 1854).	fr	fr	fr	fr	fr	fr
Exportation	0,20	0,40	0,25	0,45	3,00	7,00
Importation	0,15	0,30	0,15	»	3,00	7,00

Valeurs actuelles des diverses poteries.

VALEURS ACTUELLES. des diverses classes de poteries par kilogramme.	POTERIE com-mune.	FAÏENCE.	GRÈS com-mun.	GRÈS fin.	PORCELAINE com-mune.	PORCELAINE fine.
(De 1826 à 1854).	fr	fr	fr	fr	fr	fr
Importation	0,15	0,30	0,15	»	3,00	7,00
Exportation. 1847	0,20	0,40	0,25	0,45	1,35	2,70
Exportation. 1848	0,20	0,40	0,25	0,45	0,45	1,35
Exportation. 1854	0,20	0,40	0,25	0,45	0,45	1,35

Il est difficile de prouver si ces valeurs actuelles sont cotées beaucoup trop haut.

Tarif et classification des douanes. — Les douanes françaises ne classent parmi les poteries que les poteries proprement dites; les briques, les carreaux et les tuiles sont rangés avec les matériaux de construction. Pour éviter toute fausse interprétation, nous indiquerons ici, sauf à revenir plus loin sur la classification des poteries, les caractères auxquels on reconnaît les diverses sortes de poteries, au point de vue de l'application des tarifs imposés par la loi. Nous joignons à ces renseignements le droit que ces diverses poteries doivent acquitter pour pénétrer sur nos marchés.

La poterie grossière qui sert comme ustensiles de ménage est sans émail ou recouverte d'un simple enduit métallique, ordinairement de couleur jaune, verte, brune ou rouge; elle résiste à l'action du feu. Elle est admise au droit de 6 francs les 100 kilogrammes.

La faïence commune est une poterie dont la pâte, plus ou moins

colorée et toujours tendre, diffère peu de celle de la poterie grossière, mais elle est recouverte d'un émail opaque et dur, presque toujours blanc, qui masque la couleur de la pâte. Elle doit acquitter à l'entrée un droit de 49 francs par 100 kilogrammes.

La poterie de grès commune est très-dure ; sa cassure offre un grain fin. Elle se divise en deux classes : la première comprend les jarres, les pots, les cruches, cruchons, bouteilles, creusets et autres objets de même nature. C'est le grès de l'espèce la plus lourde. Il n'a reçu qu'un simple vernis produit par le sel marin projeté sur la pièce pendant sa cuisson. La seconde classe se compose de poteries assez légères, mais communes, façonnées pour la table et la cuisine. Ces poteries payent à l'entrée un droit de 15 francs par 100 kilogrammes.

La poterie de grès fin, dite aussi *grès anglais*, a de l'analogie avec celle des grès communs ; mais la pâte est beaucoup plus fine et beaucoup plus soignée. On en fait des objets de luxe, soit pour la table, soit pour l'ornement. Elle est généralement peu répandue.

La poterie de terre de pipe se désigne aussi quelquefois sous le nom de *faïence anglaise ;* c'est à proprement parler de la faïence fine : la pâte en est blanche, tirant un peu sur le jaune, sans être translucide comme celle de la porcelaine. Cette poterie se distingue de la faïence commune, non-seulement par la nature de sa pâte, qui est dure et résiste à l'acier, mais encore par la nature de sa glaçure, qui est transparente et laisse voir la couleur de la pâte, tandis que l'émail de la faïence commune est toujours opaque. Ce que nous nommons en France *porcelaine opaque* et en Angleterre *ironstone china,* n'est qu'une poterie de terre de pipe de première qualité.

Les poteries de terre de pipe et celles de grès fin sont prohibées. Toutefois il est fait exception en faveur des poteries de grès fin et de faïence fine de provenance belge, qui, aux termes de la convention du 22 août 1852, sont admises aux droits suivants :

			fr	k
Par navires français ou belges et par terre......	De la couleur de la pâte............	Assiettes et plats.	33	par 100
		Autres pièces ...	66	»
	Imprimées	Assiettes et plats.	60	»
		Autres pièces....	90	»
	Peintes, dorées ou autrement ornées.	Assiettes, plats et autres pièces..	165	»

Les porcelaines sont des poteries transparentes et recouvertes d'une glaçure dure entièrement feldspathique. On les divise en porcelaines communes et porcelaines fines. Les premières entrent en payant un droit de 164 francs par 100 kilogrammes, les secondes acquittent à l'entrée le droit de 327 francs par 100 kilogrammes.

Nous compléterons ces documents en indiquant le tarif auquel sont soumis les matériaux de construction façonnés en terre cuite.

Les briques, les carreaux et les tuiles sont taxées au nombre.

Les carreaux payent un droit de 4 francs par 1,000.

Les briques sont assujetties au droit de 10 francs par milliers. Enfin les tuiles, qui sont divisées en tuiles plates, tuiles bombées et tuiles faîtières, acquittent à l'entrée, de même par milliers, par conséquent suivant leur forme, les premières 4 francs, les deuxièmes 10 francs, et les troisièmes 25 francs.

En 1833, l'exportation se soldait en France par 2,274,000 kilogrammes répartis pour les poteries grossières, savoir :

Poterie de terre.....	2,127,000	kilogrammes,
Poterie de grès......	147,000	»

représentant une valeur de 592,000 francs.

En 1854, on trouve qu'elle se solde par 3,656,000 kilogrammes, répartis entre les poteries grossières, savoir :

Poterie de terre......	3,089,000	kilogrammes,
Poterie de grès.......	567,000	»

représentant une valeur de 1,002,000 francs. Ces chiffres annoncent un mouvement presque double de celui de 1833. Ils se développent par principaux pays de la manière suivante :

Poterie de terre grossière....		Belgique..............	333,076
		Association allemande...	24,187
Faïence..................		Angleterre............	7,401
Poterie de grès commune....		Association allemande...	85,169
		Pays-Bas............	23,136
		Belgique...............	56,861
		Autriche..............	32,445
		Suisse................	21,412
Porcelaine.....	commune..	Belgique..............	2,534
		Angleterre............	3,693
	fine.......	Chine................	12,697
		Angleterre..........	9,505

Nous verrons plus loin le mouvement relatif aux porcelaines.

Valeurs des importations et exportations. — Nous commencerons par réunir dans le même tableau, en adoptant les valeurs officielles, la somme des valeurs qui représentent l'exportation et l'importation des diverses poteries, tant au commerce général qu'au commerce spécial.

Total général des valeurs officielles des diverses poteries importées et exportées de 1827 *à* 1851.

ANNÉES	IMPORTATION.		EXPORTATION.	
	Commerce général.	Commerce spécial.	Commerce général.	Commerce spécial.
	fr	fr	fr	fr
1827	93,390	66,380	3,204,169	4,246,924
1828	77,065	63,899	3,434,223	4,251,802
1829	98,869	72,818	3,792,718	4,780,434
1830	93,813	79,094	3,997,525	4,145,751
1831	58,814	64,317	3,239,347	3,272,546
1832	92,414	51,942	4,291,233	4,232,218
1833	79,438	63,995	5,148,204	5,474,179
1834	101,191	81,893	7,753,870	7,740,979
1835	181,208	136,929	8,628,178	8,209,750
1836	105,358	129,716	10,601,970	10,096,416
1837	117,250	92,056	5,316,590	5,294,741
1838	257,705	200,983	6,214,129	6,189,270
1839	235,751	141,619	7,425,608	7,397,238
1840	163,701	90,334	6,783,672	6,756,015
1841	204,246	130,956	8,492,807	8,455,873
1842	302,136	101,209	6,616,930	8,587,896
1843	336,155	121,755	10,105,810	9,979,371
1844	254,846	132,252	11,233,814	11,121,056
1845	210,273	118,696	11,878,079	12,201,501
1846	177,219	124,821	12,660,048	15,518,149
1847	285,568	167,312	12,776,621	11,737,906
1848	122,700	67,583	9,538,565	9,522,017
1849	283,268	96,352	13,401,677	13,359,585
1850	344,274	144,045	17,702,100	17,549,523
1851	307,855	214,633	19,072,315	18,027,980

Poids des importations et des exportations. — En divisant, ainsi que le fait la douane, les objets façonnés en terre cuite, nous formerons les deux tableaux suivants, dont l'unité représente 1,000 kilogrammes. Ils embrassent : l'un, A, l'importation depuis 1827 jusqu'à 1854; l'autre, B, l'exportation depuis 1818 jusqu'à nos jours. On peut suivre l'importance du développement des diverses industries qui constituent dans leur ensemble les arts céramiques.

TABLEAU A.	POTERIE de terre grossière.	FAÏENCE commune.	POTERIE DE GRÈS et terre de pipe		PORCELAINE	
ANNÉES.			commune.	fine.	commune.	fine.
1827	128	6	229	»	0,3	1
1828	90	2	234	»	1,0	2
1829	63	2	250	»	0,5	3
1830	69	3	205	»	0,7	5
1831	44	3	184	»	0,2	2
1832	41	2	288	»	0,5	2
1833	63	2	175	»	0,5	4
1834	69	3	144	»	3,0	6
1835	98	6	147	»	5,7	12
1836	101	6	132	»	5,1	11
1837	101	5	135	»	4,1	6
1838	76	7	149	»	18,3	16
1839	88	9	184	»	8,9	10
1840	86	9	163	»	5,5	5
1841	41	6	171	»	8,4	10
1842	81	9	177	»	3,5	7
1843	96	8	143	»	7,3	9
1844	59	9	158	»	5,2	12
1845	75	8	156	»	2,9	10
1846	60	8	155	»	1,3	12
1847	88	10	177	»	4,0	16
1848	54	6	105	»	1,5	5
1849	184	7	109	»	2,0	6
1850	347	8	128	»	3,0	9
1851	304	9	156	»	10,0	16
1852	320	11	191	»	11,0	34
1853	375	13	185	»	10,0	35
1854	376	12	232	»	9,0	40

TABLEAU B.	POTERIE de terre grossière.	FAÏENCE commune.	POTERIE DE GRÈS et terre de pipe		PORCELAINE	
ANNÉES.			commune.	fine.	commune.	fine.
1818	1485	725	70	56	551	
1819	1504	390	46	61	559	
1820	1461	493	76	75	456	
1821	1473	568	91	51	469	
1822	1433	509	102	28	552	
1823	1221	469	83	14	437	
1824	1485	490	103	17	519	
1825	1311	600	127	17	603	
1826	1526	524	150	23	599	
1827	1917	598	125	13	737	
1828	1721	510	145	10	733	
1829	1584	621	126	13	856	
1830	1474	429	119	12	729	
1831	1413	406	125	16	558	
1832	1772	561	104	24	723	
1833	1504	623	123	24	905	
1834	1527	551	142	17	1085	
1835	1613	568	162	3	1218	
1836	1983	638	144	5	1533	
1837	1986	607	134	14	1040	213
1838	2081	719	175	25	1029	335
1839	1903	612	128	10	1249	427
1840	1982	678	169	74	1010	427
1841	1843	883	143	133	1156	596
1842	1824	913	215	202	650	823
1843	2166	762	222	124	700	1004
1844	2496	721	204	116	759	1136
1845	2536	724	278	222	610	1286
1846	2014	696	180	393	770	1343
1847	1791	779	211	129	829	1353
1848	1677	429	88	63	888	900
1849	2357	820	186	99	1120	1301
1850	2100	862	280	181	1530	1720
1851	2357	814	234	270	1936	1745
1852	2388	991	269	498	1794	1688
1853	2492	916	332	353	2998	1764
1854	2202	887	240	327	3488	1701

Le tableau qui précède permet de mettre en regard l'importance comparative de l'importation et de l'exportation. Le chiffre élevé qui représente l'exportation de la porcelaine blanche ou décorée parle en faveur de la fabrication française. En ajoutant à la valeur de nos exportations celle de notre consommation intérieure, on admettra sans peine que la France puisse compter la fabrication de la porcelaine dure au nombre de ses principales industries. En 1851, l'exportation de nos porcelaines figure pour 3,681,000 kilogrammes, c'est-à-dire pour le double de ce qu'elle était en 1844 et pour trois fois ce qu'elle était en 1837. Elle était encore en 1854 trois fois ce qu'elle était en 1843. Elle a donc triplé depuis dix ans. Si l'on adoptait pour prix moyen du kilogramme les valeurs officielles anciennement admises et portées au tableau de la page 24, la somme totale de cette exportation s'élèverait à plus de 18,000,000. Depuis trente ans environ les prix de la porcelaine ont beaucoup baissé, et le chiffre que je viens de donner se réduit à 12,000,000 si l'on accepte pour les valeurs moyennes les deux tiers de toutes celles admises officiellement aujourd'hui dans les comptes dressés au Ministère de l'Agriculture, du Commerce et des Travaux publics.

En comparant pour les autres nations l'importance de la fabrication des produits céramiques à celle du commerce collectif résultant dans toutes les autres industries, on voit qu'elle est dans le même rapport, et qu'elle devient, pour quelques-unes, des plus considérables. Je n'ai pas cru nécessaire de relever l'importation et l'exportation des produits céramiques, ni dans toutes les contrées, ni pour une période de plusieurs années; j'ai cru qu'il suffisait de choisir parmi les nations quelques-unes des plus importantes, et de présenter les chiffres relatifs aux années les plus rapprochées.

Les relations que nous entretenons avec la Belgique sont suivies; elles découlent de la facilité des transports et de la proximité des deux pays. Les nouvelles conventions commerciales, qui datent de 1852, permettent l'introduction des faïences, mais ces conventions sont trop récentes pour avoir produit encore des résultats marqués.

2°. En Belgique. — Le tableau qui suit donne pour la Belgique les valeurs du *commerce général* et *spécial* par importation

et exportation pour les années 1850 et 1851. On a distingué les divers produits céramiques en douze classes distinctes.

Commerce de la Belgique en ouvrages de terre pendant les années 1850 et 1851.

ANNÉE 1850.	IMPORTATIONS.		EXPORTATIONS.	
	Commerce général	Commerce spécial.	Commerce général.	Commerce spécial.
	1000 fr	1000 fr	1000 fr.	1000 fr.
Poterie de terre ou de grès..	76	66	37	27
Faïence comm. non décorée.	60	58	3	»
Faïence commune décorée. .	18	18	2	»
Terre de pipe non décorée. .	378	378	3	2
Terre de pipe décorée......	212	199	23	10
Porcelaine blanche et peinte.	162	15	321	174
Porcelaines dorées.........	768	158	973	363
Creusets.............. ...	11	8	66	64
Pipes.....................	36	36	8	7
Briques, petites dimensions.	6	6	28	28
Briques, grandes dimensions.	»	»	33	33
Tuiles......	27	27	176	176
ANNÉE 1851.				
Poterie de terre ou de grès..	78	65	37	26
Faïence comm. non décorée.	59	57	2	»
Faïence commune décorée . .	23	19	4	»
Terre de pipe non décorée. .	372	371	19	17
Terre de pipe décorée......	206	202	59	55
Porcelaine blanche et peinte.	116	16	286	186
Porcelaines dorées.........	913	135	1251	473
Creusets.................	28	18	90	81
Pipes.....................	43	41	20	18
Briques, petites dimensions.	5	5	23	23
Briques, grandes dimensions.	1	1	25	25
Tuiles.............	30	30	204	204

3°. En Allemagne. — Le tableau suivant présente le mouvement, par quantités exprimées en quintaux de 50 kilogrammes, des produits céramiques livrés à l'importation et à l'exportation dans l'association allemande, c'est-à-dire dans toute l'Allemagne moins l'Autriche, le Mecklembourg, le Hanovre et les villes anséatiques, pendant les années correspondantes aux tableaux relevés pour la Belgique. Cette agglomération d'États constitue ce qu'on nomme l'*association allemande*.

Commerce de l'association allemande en ouvrages de terre pendant les années 1850 *et* 1851, *exprimés en quintaux de* 50 *kilogrammes.*

	1850.		1851.	
	IMPORTATION.	EXPORTATION.	IMPORTATION.	EXPORTATION.
Terre à porcelaine	49,093	12,901	48,355	4,065
Poterie commune......	26,221	112,620	27,150	116,952
Faïence et pipes de terre.	998	28,870	889	36,988
Faïence décorée........	799	1,893	804	3,927
Porcelaine blanche.....	737	6,556	691	8,181
Porcelaine décor., émail.	419	1,733	441	3,766
Porcelaines et faïences dorées, argentées, etc.	61	156	64	203

Les tableaux de la page 24, qui donnent les valeurs affectées au kilogramme de chacune des espèces de poteries mentionnées dans les tableaux pages 28 et 29 permettent de transformer en valeur monétaire les mouvements inscrits ici et de les comparer au numéraire que met en circulation dans les autres contrées la fabrication des diverses poteries.

HISTOIRE ABRÉGÉE DE LA POTERIE EN DEHORS DE L'EUROPE.

Il ne saurait entrer dans le cadre de cet ouvrage de faire l'histoire complète des arts céramiques; mais il est des faits et des considérations qui, bien qu'historiques, appartiennent à la fois à l'histoire

et à la technologie : à l'histoire, parce que ce sont des faits accomplis; à la technologie, parce qu'ils représentent bien à l'esprit comment les progrès se sont réalisés, comment s'est produit le développement successif de l'industrie. On a pu saisir, d'après ce que j'ai dit plus haut p. 12, comment la variété des poteries que le commerce offre actuellement au consommateur s'est trouvée créée par les observations et les efforts des hommes; comment, en ayant pour point de départ ces vases de terre grossiers, parvenus par hasard jusqu'à nous, sans consistance, fabriqués par les premiers habitants du sol, les potiers ont doté la génération présente de ces produits si parfaits, si commodes, poteries d'usage ou de luxe recouvertes en même temps des plus brillantes couleurs et des créations, bien près d'être inaltérables, des plus habiles artistes. Mais ce serait se faire une idée très-fausse que d'admettre partout et toujours une filiation aussi nette, aussi simple que celle dont nous avons présenté les principaux âges; chez certains peuples, souvent même en Europe, une grande perfection, un grand développement, ont été suivis de décadence et de stagnation. A d'autres époques, chez d'autres nations, on trouve à peine la trace de ces premiers tâtonnements de l'industrie céramique. C'est ainsi, par exemple, que les peuples de l'antiquité, que nous sommes habitués à regarder comme nos maîtres, nous ont laissé des poteries très-remarquables au point de vue de l'art, de la forme et de la fabrication. Après les époques grecques et romaines, on trouve non-seulement un temps d'arrêt, mais un retour vers le passé, la décadence. C'est ainsi que la fabrication arabe, la fabrication persane nous ont légué des poteries d'une richesse et d'une perfection qu'elles ne peuvent présenter aujourd'hui. C'est ainsi encore que les Chinois paraissent avoir fabriqué, depuis les temps les plus reculés, celle des poteries que nous considérons comme la plus difficile, la plus parfaite de toutes, la porcelaine dure. La perméabilité des poteries anciennes, qui s'est maintenue si longtemps chez les peuples de l'Europe, semble, au contraire, avoir à peine existé chez les Chinois, qui ont créé presque en même temps la porcelaine et les grès fins.

On conçoit aisément que la fabrication des poteries soit un art des plus anciens, car la matière première de la fabrication, l'argile, est un des produits naturels les plus répandus, les plus abon-

dants de la surface du sol. Un façonnage grossier, qui ne présente aucune difficulté, même aux moins habiles, permet d'obtenir des vases que l'action du feu ou même la chaleur seule du soleil peut durcir assez pour les rendre propres à contenir des liquides ou servir à beaucoup d'usages domestiques.

Les vases de terre avaient, en effet, sans doute chez les anciens des usages semblables à ceux qu'ils ont chez nous ; mais ils avaient en outre une destination particulière qui les a fait parvenir jusqu'à nous en nombre immense. Les vases de terre placés dans les tombes de presque tous les peuples anciens (Scandinaves, Gaulois, Slaves, Germains, Celtes, Étrusques, Grecs), et dans celles des peuplades des Amériques (Péruviens, Chiliens, Mexicains), se sont conservés jusqu'à présent et ont fourni des notions d'un vif intérêt sur l'histoire et les coutumes de ces peuples ; ils étaient considérés comme offrant un hommage inaltérable : effectivement, ils sont toujours moins altérés que les armes et les médailles qui les accompagnent, quand des affaissements du sol ne sont pas venus les briser.

Mais il est beaucoup moins facile d'expliquer pourquoi ces fabrications, portées au plus haut degré de perfection chez certains peuples de l'antiquité ou du moyen âge, ont cessé tout à coup, ou disparaissant entièrement, ou perdant en grande partie les qualités qui jusqu'alors en avaient fait des productions exceptionnelles. Il est permis d'admettre qu'aujourd'hui les puissants moyens de propagande et de conservation que possède l'industrie ne permettront plus la perte des procédés qu'on met souvent plus de temps à retrouver qu'à découvrir, et que les pratiques industrielles offriront constamment des progrès solides et durables.

DEUXIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

Généralités, poteries simples, poteries composées. — Cuisson. — Glaçures. — Décoration. — Chimie céramique; définition. — Classification des corps. — Corps simples, corps composés. — Lois des combinaisons. — Nomenclature chimique. — Formules chimiques.

GÉNÉRALITÉS.

Lorsqu'on examine attentivement toutes les poteries, quelle que soit leur nature, quelles que soient les qualités qu'elles possèdent, on est frappé des caractères de généralité que ces sortes de produits présentent, et qui permettent de les séparer en deux grandes classes : les *poteries simples* et les *poteries composées,* c'est-à-dire les *poteries mates* et les *poteries à glaçures.*

Poteries simples. — J'appelle *poteries simples,* celles qui sont homogènes dans toute leur texture, qui présentent partout, à l'intérieur comme à l'extérieur, c'est-à-dire sur leur surface, les mêmes matières terreuses ou vitreuses, plastiques ou non plastiques, associées de la même manière; nous en trouvons un exemple dans les poteries grossières, dans les briques, dans les tuiles, dans les grès cérames non vernissés, dans le biscuit de porcelaine. Les poteries *simples* peuvent être formées de divers matériaux mélangés en diverses proportions, pourvu qu'ils soient associés de la même manière dans toutes les parties de la poterie.

Poteries composées. — Les poteries que j'appelle *composées* sont formées, au contraire, de matières de composition différente, non réparties uniformément dans toute la masse; dans presque toutes les poteries composées, le corps de la pièce est une matière homogène, une poterie *simple* recouverte sur toute la surface ou sur une partie de la surface d'une couche vitreuse généralement très-mince, qui reçoit, suivant la composition chimique qui lui est propre, les noms de *vernis, émail, couverte,* et

que nous désignerons sous le nom générique de *glaçure*, ou enduit *vitreux*.

Cuisson. — La fabrication des poteries exige l'intervention du feu. Une température plus ou moins élevée devient nécessaire pour donner au corps de pâte (c'est le nom qu'on donne à la poterie simple qui forme la masse de la poterie) une dureté, une solidité, une imperméabilité suffisantes; on peut prendre une idée de l'influence du feu sur le développement de ces propriétés, en comparant une assiette de porcelaine crue, une assiette cuite en petit feu, une troisième complétement cuite en grand feu. Certaines pâtes exigent une température élevée à laquelle d'autres fondraient complétement; les poteries qui demandent pour cuire une température élevée sont en général les plus dures, les plus imperméables et les plus solides.

Glaçure. — La glaçure exige aussi l'emploi d'une température élevée; c'est un verre appliqué par couche mince sur la surface de la poterie, et l'on sait que les matières destinées à donner des verres ont besoin, pour prendre l'aspect vitreux, d'une température au moins égale à la chaleur rouge.

Les glaçures sont de natures différentes; tantôt elles fondent, comme les glaçures plombeuses, à des températures qui ne dépassent pas le rouge : elles sont alors peu dures et faciles à user ou à rayer, attaquables par les agents chimiques; tantôt elles nécessitent les températures les plus élevées que nous puissions produire dans nos foyers : elles sont alors plus résistantes aux agents destructeurs et bien moins altérables.

Tantôt la glaçure cuit avec le corps de la pâte, tantôt elle exige une cuisson spéciale; la couche vitreuse qui recouvre les poteries composées doit présenter, sous l'influence de la chaleur, la même dilatation que la pâte qu'elle recouvre. Quand cette condition n'est pas remplie, des fissures nombreuses, des *tressaillures* se déclarent à travers l'émail; c'est un grand défaut qu'il faut chercher à éviter, et qui provient tantôt de la cuisson, tantôt de la composition des pâtes ou de celles des glaçures.

L'application des glaçures a certainement été, comme je l'ai déjà dit, un très-grand progrès dans l'art céramique. En rendant les vases imperméables aux liquides, la glaçure ajoute aux conditions de propreté, qu'ils n'auraient pas présentées sans cette

application. Cette couche vitreuse donne encore aux produits céramiques un éclat que les poteries simples ne pourront jamais présenter; de plus, elle rend possible certains genres de décoration.

Décoration. — Les poteries, même les plus grossières en effet, sont souvent ornées, et le goût pour l'ornementation se retrouve plus ou moins développé dans les poteries de tous les peuples sans exception. Tantôt l'ornement existe simplement dans la forme, tantôt il consiste dans des couleurs résistant à l'action du feu, de nuances différentes de celles du corps de la poterie; ces couleurs sont introduites tantôt dans la pâte, ou corps de la poterie, tantôt dans la glaçure, tantôt sur la pâte et sous la glaçure, tantôt enfin, et c'est le cas de la peinture sur porcelaine, on les applique sur la glaçure elle-même.

Ainsi, que les poteries soient simples ou composées, leur fabrication implique la connaissance la plus complète des terres et des verres, celle des composés métalliques ou terreux employés dans la décoration, celle des agents de combustion et des combustibles : la chimie étudie toutes ces substances dans leurs détails les plus minutieux, et l'on peut dire avec raison que la céramique est, en grande partie, l'étude spéciale des composés salins que la chimie désigne sous le nom de *silicates, borates, phosphates, arséniates, etc., alcalins, terreux ou métalliques.*

Le potier devrait être familiarisé, non-seulement avec le langage chimique, mais avec les notions les plus complètes de cette science; car si quelques-uns des silicates qu'il emploie sont directement fournis par la nature, beaucoup de ces corps doivent être préparés par lui, suivant ses besoins et dans des conditions voulues de pureté : le fabricant doit savoir reconnaître les substances qu'il met en œuvre, vérifier la composition par les propriétés, passer de la formule aux poids au moyen des calculs convenables, et s'assurer par lui-même de l'état de pureté dans lequel on lui livre les matériaux qu'il doit transformer.

Ces considérations générales expliquent suffisamment le développement que nous donnerons, sous le titre de *Chimie céramique*, aux connaissances chimiques que nous voudrions voir composer à l'avenir le fonds scientifique des potiers modernes. Ces relations intimes de la chimie et de la céramique ressortent d'ailleurs bien

évidemment des principes même étendus que contiennent, sur l'art de fabriquer la poterie, tous les Traités de Chimie générale, depuis les plus anciens jusqu'aux plus modernes.

Les poteries simples sont d'une fabrication facile. Les poteries composées, au contraire, présentent d'assez grandes difficultés qu'il n'est possible de surmonter qu'en s'aidant des conseils de la science; il faut avoir recours à ses lumières pour savoir apprécier à la fois les compositions des pâtes et des glaçures, et les températures exactes auxquelles il convient de les cuire.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

Deux méthodes se présentaient à nous pour mettre à la portée de tous les fabricants ces Leçons sur la céramique. Nous pouvions présenter, sous forme de vocabulaire, les connaissances exigées, en définissant par ordre alphabétique les matières dont le potier se sert, leurs propriétés, leur préparation, leur mode d'emploi, leur usage, etc. Nous pouvions emprunter encore la marche plus méthodique adoptée dans les ouvrages de chimie, permettant de faire saisir à l'esprit le plus novice comment les faits s'enchaînent et se lient pour constituer la science chimique. J'ai cru devoir donner la préférence à cette dernière méthode, plus philosophique, quoique peut-être plus longue, mais à laquelle on ne fera certainement pas le reproche d'ètre trop ardue; il est évident que quelques pages de chimie, rédigées principalement au point de vue céramique, mettront le lecteur au courant de tous les phénomènes qui se succèdent dans la fabrication de la poterie, beaucoup plus sûrement, beaucoup plus rapidement que ne le pourrait faire l'exposé des faits même les mieux observés, mais présentés sans autre liaison, sans autre disposition, qu'un ordre purement alphabétique.

La chimie n'est pas la seule science à laquelle le potier doive recourir pour fabriquer dans les conditions qui lui assurent succès et profit; la physique et la mécanique lui sont aussi d'un très-grand secours. Mais ces sciences, la physique surtout, composées d'un grand nombre de branches distinctes, en quelque sorte isolées, peuvent s'étudier séparément, et nous donnerons, lorsqu'il en sera besoin, les principes de ces sciences sur lesquels l'industrie céramique doit s'appuyer. Pour la chimie, nous venons d'ex-

poser les motifs qui nous ont engagé, même après réflexion, à présenter un tout, un ensemble méthodiquement coordonné.

DÉFINITION DE LA CHIMIE CÉRAMIQUE.

La chimie est la partie des sciences naturelles qui s'occupe des phénomènes produits au contact des corps, en tant que ces phénomènes amènent un changement complet dans la constitution de ces corps (V. Regnault). La chimie céramique a trait principalement à l'étude de ceux de ces corps que le potier met en œuvre, soit pour obtenir les pâtes, soit pour confectionner les glaçures, soit enfin pour décorer les poteries que le consommateur recherche.

Il est essentiel que les corps qu'on fait réagir les uns sur les autres soient définis préalablement d'une manière nette et précise, et que les propriétés générales qui les caractérisent soient parfaitement connues : la chimie céramique se composera nécessairement, comme la science chimique, d'une partie descriptive, dans laquelle le potier pourra, comme le chimiste en général, apprendre à connaître les corps sous toutes les formes qu'ils peuvent affecter, dans toutes les circonstances qui doivent se présenter.

Un principe fondamental posé par Lavoisier résulte de l'étude des phénomènes chimiques : Dans la nature *rien ne se perd, rien ne se crée*. Les corps mis en présence ou s'ajoutent, ou se dédoublent, ou se modifient; mais dans toutes ces circonstances, qu'on appelle du nom de *réactions*, la somme des poids des éléments mis en jeu reste invariable.

Les phénomènes chimiques s'accomplissent donc entre des corps qui possèdent un poids que la balance peut apprécier. Le but de la chimie peut donc être présenté sous une autre forme. Cette science devient alors l'étude approfondie de tous les corps *pesants* de la nature; elle a pour objet de rechercher et de définir leurs caractères, leurs propriétés, les conditions dans lesquelles ils s'unissent ou se séparent, c'est-à-dire toutes les combinaisons qui sont possibles entre ces différentes substances.

CLASSIFICATION DES CORPS.

Si l'on étudie avec soin les corps pesants divers que la nature a formés ou que les arts et les sciences élaborent incessamment,

on reconnaît qu'ils peuvent se partager en deux grandes classes : les corps simples et les corps composés.

Corps composés. — Les corps composés sont ceux desquels on peut extraire plusieurs substances différentes entre elles par leurs propriétés, différentes encore de la matière primitive. C'est ainsi que l'argile, le verre, sont des corps composés. L'argile peut se résoudre en eau, en silice, en alumine. Ces substances sont elles-mêmes des corps composés, car l'eau peut se résoudre en deux gaz, l'hydrogène et l'oxygène; la silice se décompose en oxygène et silicium; l'alumine aussi se résout en oxygène et aluminium. De même, le verre peut être décomposé par le chimiste en silice, soude et chaux. Or on a pu séparer encore chacun de ces trois éléments, savoir : la silice en silicium et oxygène, la chaux en oxygène et calcium, la soude en oxygène et sodium.

Corps simples. — L'hydrogène, l'oxygène, le silicium, l'aluminium, le sodium, le calcium, n'ont jamais été dédoublés dans nos laboratoires, quelles que soient les épreuves auxquels ils aient été soumis; ils sont appelés *corps simples*. De là, division des corps en corps simples et corps composés.

Évidemment, cette division n'est pas absolue; elle est subordonnée nécessairement à nos connaissances actuelles, c'est-à-dire aux moyens d'action de la science moderne, à la puissance de ces moyens d'action.

Combinaisons. — Le nombre considérable des substances composées que nous avons sous les yeux permet de comprendre sans peine qu'en unissant ensemble des corps simples, on puisse obtenir des produits nouveaux, variables en quelque sorte à l'infini. C'est à ces corps composés qu'on donne le nom de *combinaisons*. Supposons qu'on fasse un mélange de 3 parties de minium et de 1 partie de sable ; quel que soit le degré de ténuité des parties de sable et de minium mises en présence, quelle que soit la pression à laquelle on les soumette pour obtenir un contact plus complet entre leurs parcelles, on ne remarquera pas d'altération. Le mélange offrira une coloration plus ou moins rougeâtre; mais au microscope et par des moyens mécaniques, on séparera les différentes parcelles qui le forment. Si, au lieu de laisser ce mélange s'opérer à froid, on le soumet à la chaleur rouge, il change de nature, devient pâteux d'abord, fluide ensuite, et la masse

coulée, vitreuse et légèrement ambrée, ne présente plus ni les propriétés du sable, qui seul est infusible dans les circonstances de l'expérience, ni celles du minium pur, qui est de couleur orange ou rouge-orangé.

Affinité. — Dans l'expérience dont il s'agit, la formation d'un composé vitreux résulte du jeu de certaine force. Si nous avions vu réduire, au contraire, un corps composé en les éléments qui le constituent, il eût encore fallu faire jouer une force particulière. La matière, inerte par elle-même, ne sort de son inertie qu'en vertu d'un mouvement quelconque. Toute idée de mouvement implique une idée de force. Les chimistes nomment *affinité* cette force dont ils ignorent complétement l'essence, et qu'il n'est possible de définir que par ses effets.

Le caractère essentiel de cette force est de ne pouvoir s'exercer qu'à des distances insensibles; toutes les causes qui tendent à diminuer les distances entre deux corps mis en présence rendront prompts ou possibles les phénomènes dus à l'affinité. De plus, cette force agit avec une énergie d'autant plus grande, que les substances mises en contact possèdent des propriétés plus opposées. Pour le chimiste, le nom d'affinité ne doit donc pas impliquer l'idée de ressemblance, mais celle d'aptitude des corps à s'unir, aptitude entraînant, au contraire, l'idée de dissemblance.

C'est ainsi, par exemple, que les substances dites *acides* se combinent aisément avec celles qu'on nomme *alcalis*. On donne le nom d'*acides* aux combinaisons que peuvent former entre elles certaines matières, lorsqu'elles possèdent une saveur aigre et qu'elles font rougir la teinture bleue de tournesol. On appelle *alcalis* certaines combinaisons qui ont une saveur caustique et urineuse et qui sont susceptibles de ramener au bleu le papier de tournesol rougi par un acide. Ces composés sont donc doués de propriétés diamétralement opposées. Or, si nous prenons, d'une part un acide, de l'huile de vitriol, ce que les chimistes nomment aujourd'hui de l'*acide sulfurique,* et de l'autre, par exemple, de la soude, si on les mêle dans des proportions convenables, on observera que le liquide mixte résultant du mélange reste complétement inactif sur la teinture bleue de tournesol et sur la même teinture rougie par un acide; il ne ramène pas au bleu la teinture rouge, pas plus qu'il ne fait rougir la teinture bleue. L'acide sul-

furique libre, qui seul faisait rougir le tournesol bleu, n'existe plus dans la liqueur. La soude libre, qui seule ramenait au bleu la teinture de tournesol rougie, n'existe pas davantage. Les caractères propres des deux substances ne se retrouvent plus; il y a eu combinaison. Avant l'expérience, la soude, l'acide sulfurique isolés, introduits dans l'économie occasionnaient la mort; après l'expérience, le sel provenant de la combinaison est d'une assez grande innocuité : c'est le sel de Glauber, qu'on peut introduire impunément dans l'économie, même à dose assez élevée.

Le chlore et l'hydrogène, le chlore et le potassium, corps si différents par leurs propriétés, conduiraient, mis en présence, à des résultats analogues. Et remarquons que, dans de telles conditions d'affinité chimique, les corps ne s'unissent jamais qu'en un petit nombre de proportions; ajoutons encore que les composés qui en résultent jouissent d'une grande stabilité. Dans le cas, au contraire, où les corps qui s'unissent ont des affinités très-faibles, ils forment généralement des combinaisons nombreuses et toujours très-peu stables.

Dissolution. — Définissons tout de suite la différence qui sépare les phénomènes chimiques dus à l'affinité de ceux qu'entraînent simplement les actions de dissolution. Le sel marin, la soude, la potasse, mis en contact avec de l'eau, disparaissent et donnent naissance à des liquides qui contiennent dans toutes leurs parties de l'eau, du sel marin, de la soude ou de la potasse; ces liquides donneront toujours avec les divers réactifs les réactions du sel marin, de la soude et de la potasse. Les propriétés sont restées intactes. Dans la combinaison il en est tout différemment.

En effet, dans les exemples que nous avons choisis, les corps en présence sont fortement oxygénés. De même, l'eau, composée d'hydrogène et d'oxygène, est sans action sur les corps gras et résineux, pauvres en oxygène, mais riches en carbone et hydrogène; ces derniers, au contraire, se dissolvent bien dans les huiles grasses et les huiles volatiles, l'alcool, l'éther, qui contiennent eux-mêmes une forte proportion d'hydrogène et de carbone. Pour les corps métalliques, la même coïncidence s'observe; le mercure, métal liquide, dissout avec facilité l'or et l'argent. En généralisant les phénomènes de dissolution, on les voit se produire non-seulement entre les matières liquides, mais entre les matières pâteuses

et même solides. Les verres, les silicates alcalins, se dissolvent les uns dans les autres; et certains oxydes, même infusibles, se dissolvent de même, en dehors des proportions définies, dans des oxydes qui ne sont pas moins infusibles qu'eux.

Ainsi la force de dissolution diffère donc complétement de la force d'affinité. Dans le cas de la dissolution, il faut analogie.

Cohésion. — Mais la dissolution varie avec une nouvelle force à laquelle on a donné le nom de *cohésion*. Réunissons, en effet, deux parties identiques, deux portions d'un même corps par fusion, par exemple; opérons sur deux parcelles d'un même verre, la force employée pour les séparer nous donnera l'idée de cohésion, c'est-à-dire de la force qui tend à réunir deux corps de nature homogène.

D'une part, la cohésion, et, d'autre part, le calorique répandu dans tous les corps, force impondérable qui agit par attraction sur la matière pondérable et par répulsion sur elle-même, présentent des résultantes expliquant les divers états sous lesquels la matière s'offre à nos yeux, dans des conditions données de température, de pression, etc.

Les corps se présentent, en effet, sous trois états distincts: solides, liquides ou gazeux.

1°. Dans les gaz, la force de répulsion l'emporte beaucoup sur la cohésion; de là leur tendance à se dilater et la nécessité, pour les contenir, d'une enceinte fermée.

2°. Dans les liquides, les forces de répulsion et de cohésion semblent se faire équilibre; mais la cohésion existe encore, car c'est la cohésion seule qui maintient à l'extrémité d'une baguette de verre trempée dans de l'eau la goutte de liquide qui s'y trouve accumulée.

3°. Dans les corps solides, la force de cohésion l'emporte de beaucoup sur la force de répulsion, quelles que soient les différences que les corps composés présentent entre eux. Elle est assez forte dans le plomb, elle est considérable dans le fer.

Augmentons le calorique contenu dans les corps, même les corps solides; nous ajouterons à la force de répulsion. Nous pourrons placer certains corps dans des conditions telles, qu'ils affectent les trois états; l'eau se présente souvent à nous sous forme de vapeur, de pluie, de glace. L'acide carbonique nous est connu

gazeux, liquide et solide. En généralisant, tous les corps de la nature, en tant qu'ils ne se décomposent pas dans les conditions de température et de pression de l'expérience, prendraient les trois états.

Cristallisation. — L'état solide offre des particularités remarquables. Toutes les fois qu'un corps affecte cet état et que les particules qui le constituent peuvent se mouvoir lentement et uniformément, la substance est limitée dans l'espace par des formes géométriques. Le corps *cristallise*, c'est-à-dire qu'il ne prend pas une forme arbitraire. La forme est définie et peut être prévue à l'avance, quand on connaît les circonstances dans lesquelles la cristallisation se produit. Lorsqu'une substance gazeuse ou liquide tend à passer à l'état solide, si la cohésion n'agit qu'avec lenteur et sans une grande énergie, on obtient la substance sous forme de cristaux.

La cristallisation est souvent un indice de pureté; la cristallographie a de l'importance, car elle peut servir à reconnaître certaines substances naturelles. La tendance à cristalliser est pour le potier souvent aussi la cause d'accidents. Elle détermine des plans de clivages, suivant lesquels les fractures sont plus faciles; elle s'oppose à la transparence complète des matières vitreuses : il faut donc savoir la faire naître à volonté, afin de connaître les moyens de l'éviter.

Pour faire cristalliser un corps, il suffit de diminuer la force de cohésion; on y parvient soit à l'aide de la chaleur, par la fusion, soit au moyen de l'action dissolvante de liquides convenablement choisis, en les faisant agir à des températures déterminées par la nature des dissolvants. On obtient ainsi la cristallisation des corps solides au moyen de quatre méthodes :

1° Par fusion; 2° par volatilisation ou sublimation; 3° par dissolution. Cette dernière méthode comprend deux procédés, suivant que le dissolvant s'évapore soit à la température ordinaire, soit à des températures élevées.

Cristallisation par fusion. — La première méthode s'applique à des corps qui fondent à des températures peu élevées : le soufre, le bismuth. Prenons le soufre comme exemple; faisons-le fondre, laissons-le figer, et retirons, en crevant la croûte solide qui se trouve à la surface, le soufre encore liquide. Les parois du vase

qui contient le soufre sont tapissées de cristaux de forme déterminée.

Cristallisation par sublimation. — La seconde méthode s'applique aux corps qui, comme le chlorhydrate d'ammoniaque, passent directement de l'état solide à l'état gazeux. Si l'on introduit dans une cornue du sel ammoniac qu'on chauffe suffisamment, on voit se déposer dans le dôme et le col de l'appareil, qui ne sont pas aussi chauds que le fond, des particules cristallines.

Cristallisation par dissolution. — La troisième méthode est celle qu'on suit le plus généralement. Saturons de sel marin, par exemple, l'eau dont nous aurons élevé la température jusqu'à l'ébullition; puis laissons refroidir graduellement : il se déposera, par un refroidissement même assez lent, dans un temps très-court, une grande quantité de matières solides, mais la cristallisation sera confuse. Au lieu d'opérer à chaud, on peut faire la dissolution à froid et abandonner la liqueur à l'évaporation spontanée : cette méthode, moins rapide, donne des cristaux plus nets et de dimensions plus considérables. On peut encore développer davantage ces cristaux formés à froid, en choisissant ceux qui sont les plus complets, et les plaçant dans une dissolution froide saturée; on les retourne de temps en temps, pour que toutes les faces puissent s'accroître également et que les cristaux conservent un volume parfaitement régulier.

Le dissolvant dont on fait usage peut n'être volatil qu'à des températures élevées. Il faut alors effectuer au rouge la dissolution et l'évaporation, en ayant soin de renouveler l'air qui facilite l'évaporation. Veut-on, par exemple, faire cristalliser l'alumine? L'acide borique, qui n'est volatil qu'à de très-hautes températures, dissout cet oxyde et le dépose, quand on peut chauffer assez pour en faire disparaître une grande partie par volatilisation, sous forme de cristaux analogues aux pierres précieuses. (Ebelmen.)

Systèmes cristallins. — Lorsqu'on examine les cristaux naturels ou ceux que nous pouvons obtenir par toutes les méthodes que nous venons d'indiquer, on voit qu'ils s'enchevêtrent en tous sens et présentent des formes souvent même tellement bizarres, qu'au premier abord une classification de ces corps paraît impossible. Cependant une étude attentive permet de reconnaître que ces formes, si diverses en apparence, se rapportent à six dispositions

différentes de lignes droites menées dans l'intérieur du cristal, qu'on désigne sous le nom d'*axes,* et par rapport auxquelles les faces du cristal sont disposées d'une manière symétrique. Chacune de ces dispositions particulières constitue ce qu'on appelle un *système cristallin.*

Lorsqu'on brise un cristal, il se sépare en fragments qui ont la forme primitive du corps. En brisant chacun de ces fragments, on en obtient de plus petits, qui ne sont plus visibles qu'à la loupe, au microscope, mais qui possèdent toujours la même forme. Le cristal primitif est donc constitué par l'agglomération d'un grand nombre de cristaux de même forme, et cette forme se maintient toujours la même pour un même corps qui cristallise dans des circonstances identiques. Cette propriété des corps d'affecter une forme déterminée, toujours la même, permet de les reconnaître à simple vue, quand on connaît d'ailleurs plusieurs de leurs autres caractères organoleptiques ou physiques, comme la saveur, l'odeur, l'aspect au toucher, la couleur, l'éclat, la dureté, la pesanteur spécifique, l'aspect que présente une cassure fraîche du corps dont on cherche la nature, etc.

Dimorphisme. — Pour quelques substances, le système cristallin varie avec les procédés à l'aide desquels la cristallisation est obtenue. Le soufre, qui cristallise en prismes par fusion, cristallise en octaèdres par dissolution; ce corps offre un exemple remarquable de cette propriété, qu'on appelle *dimorphisme.* Le carbonate de chaux cristallise généralement dans le système rhomboédrique. Quelques variétés présentent dans la nature une cristallisation toute différente; on leur donne le nom d'*arragonite.*

On admet, pour rendre compte de ces tendances d'une même matière à cristalliser dans des systèmes différents, que les forces qui tendent à leur faire prendre les formes diverses sont variables dans leur nature et dans leur intensité, suivant la température à laquelle la cristallisation s'opère. Cette hypothèse n'est d'ailleurs pas gratuite, car le soufre, qui cristallise en prismes à la température de 100 degrés, passe insensiblement, avec le refroidissement et le temps, à la forme d'octaèdre, qu'il affecte immédiatement quand il cristallise par voie de dissolution à la température ordinaire.

Isomorphisme. — On observe que des corps de nature différente

affectent quelquefois la même forme cristalline ou des formes très-rapprochées, qui ne diffèrent que par les dimensions relatives de leurs diverses parties. On nomme ces corps *isomorphes*. Le soufre, le sélénium, le tellure, sont des corps isomorphes. En se combinant au zinc, à l'argent, au plomb, ils donnent des corps cristallisant sous des formes identiques. De même, les acides sulfurique et sélénique sont isomorphes; tels sont encore les sesquioxydes d'aluminium, de chrome, de fer, de manganèse.

En genéral, les composés isomorphes présentent des compositions analogues; ils sont susceptibles de se remplacer en formant des cristaux composés de forme semblable à la forme qu'ils affectent isolément. L'observation de ce fait est d'un grand secours en chimie pour établir la constitution des corps composés.

Nous devons ajouter que l'isomorphisme n'existe pas d'une manière absolue. Les progrès de la science font constater des différences entre les formes cristallines des différentes matières, même analogues; on les regarde comme *isomorphes*, lorsque ces différences sont peu considérables.

Causes qui modifient l'affinité. — L'état physique sous lequel se présentent les corps n'est pas la seule cause qui puisse intervenir pour modifier les phénomènes. La chaleur, l'électricité, la lumière, le magnétisme, forces constamment en jeu, produisent sur les corps des modifications qu'on peut constater à chaque instant, tantôt développant, tantôt détruisant l'affinité. La chaleur et la cohésion peuvent modifier considérablement l'énergie des forces en vertu desquelles les combinaisons s'effectuent.

Nous avons dit que la matière est pénétrée de chaleur. Quel que soit le corps qu'on comprime, il en dégage; quel que soit le corps qu'on dilate, il en absorbe. Or la chaleur et la cohésion présentent des relations des plus nettes et des plus intimes. Toutes les fois qu'un corps devient plus dur, il perd une partie de la chaleur qu'il renferme; quand il en gagne, au contraire, il devient plus mou, plus tendre. Une expérience des plus simples permet de rendre apparente cette vérité. Prenons soit des oxydes de chrome ou de fer, soit de l'alumine, et chassons à l'aide d'une douce chaleur l'eau qu'ils renferment: ils ne présentent primitivement qu'une faible dureté, et se laissent broyer facilement; chauffons-les graduellement, jusqu'à ce qu'il se manifeste une vive incandescence,

preuve d'un dégagement considérable de chaleur. Examinons-les quand ce phénomène d'incandescence s'est produit; nous voyons qu'ils ont acquis une très-grande dureté.

Influence de la cohésion. — La cohésion et l'affinité sont liées entre elles par des relations intimes. L'alumine, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome, qui dans la première expérience se dissolvaient avec facilité dans les acides même étendus, ont acquis une grande cohésion, ne se dissolvent plus quand ils ont, après le phénomène d'incandescence, pris une grande cohésion. La cohésion qui détermine l'état sous lequel les corps se présentent à nos yeux, soit solides, soit liquides, soit enfin gazeux, doit donc faire varier l'affinité. Nous avons vu le minium et le sable mêlés à froid ne pas entrer en combinaison, et cette combinaison se faire tout de suite lorsque la chaleur a fait passer le minium à l'état de litharge en fusion.

Influence de l'électricité. — De toutes les forces que nous avons nommées précédemment, l'électricité paraît être celle dont les effets sont les plus puissants. Au moyen d'une pile, même d'une faible énergie, on peut décomposer l'eau, quoiqu'elle soit très-stable. La chaleur, dans beaucoup de circonstances, opère la même dissociation que l'électricité. La lumière, comme par exemple lorsqu'elle agit sur des matières colorantes d'origine organique, opère des effets analogues.

Ces mêmes agents, qui concourent aux décompositions que nous venons de citer, agissent aussi, mais d'une manière opposée, dans d'autres circonstances. C'est ainsi que l'hydrogène et l'oxygène, qui peuvent rester indéfiniment en contact à la température ordinaire, se combineront instantanément pour former de l'eau, si l'on vient à rapprocher leur mélange d'un corps enflammé, ou bien si nous le faisons traverser par un courant électrique. C'est ainsi que le charbon, qui reste intact dans une atmosphère d'oxygène, à la température ordinaire, disparaît, au contraire, quelle que soit sa cohésion, lorsqu'on le porte au rouge. La lumière, qui, comme nous l'avons dit, détruit les matières colorantes, facilite au contraire la combinaison du chlore et de l'hydrogène; la réaction est des plus vives et des plus énergiques.

Influence des masses. — L'affinité des corps les uns pour les autres est profondément modifiée par les masses respectivement

en présence. Faisons passer de la vapeur d'eau sur des fils de fer disposés dans un tube de porcelaine chauffé jusqu'au rouge : l'eau se décomposera, l'oxygène se combinera, et l'hydrogène, se dégagera. Faisons passer, au contraire, l'hydrogène ainsi préparé sur de l'oxyde de fer placé dans un tube de porcelaine chauffé jusqu'au rouge : il se formera de la vapeur d'eau, et du fer métallique sera régénéré. Dans la première expérience, le fer domine par rapport à l'hydrogène, qui s'échappe aussitôt qu'il est produit; dans la seconde, l'hydrogène est en excès par rapport à l'oxyde de fer qu'il doit réduire.

Ces influences de masse se font surtout sentir lorsque les affinités des corps en présence sont peu différentes.

Influence catalytique. — Dans toutes les conditions que nous avons indiquées, les corps pesants ont pris part aux réactions en formant des combinaisons nouvelles. Ce serait se faire une idée bien fausse des phénomènes chimiques que d'admettre qu'il doit toujours en être ainsi. Certaines substances jouissent de la propriété remarquable de déterminer des décompositions ou des compositions par le seul fait de leur présence. L'hydrogène et l'oxygène, incapables de se combiner à la température ordinaire, se transforment immédiatement en eau dès qu'on introduit dans leur mélange, du platine très-divisé, tel que l'éponge ou le noir de platine. Dans cette expérience, l'hydrogène et l'oxygène ont formé de l'eau; mais le platine n'a pas subi de modification : son poids n'a pas varié.

LOIS DES COMBINAISONS.

Les forces auxquelles nous avons donné le nom d'*affinité* doivent agir, comme toutes les forces naturelles, d'après des lois constantes. Deux de ces lois, très-remarquables et très-simples, servent de base à la chimie moderne; la loi des *proportions définies* et la loi des *proportions multiples* donnent la clef du plus grand nombre des réactions que la chimie produit pour les étudier : elles démontrent que la matière n'est pas divisible à l'infini; que la divisibilité de la matière a des limites infranchissables; que toutes les actions chimiques paraissent s'exercer, non pas sur les parcelles des corps, quel que soit l'état de division auquel on puisse reduire la matière par des moyens mécaniques, mais sur des points insé-

cables auxquels on a donné les noms de *molécules* ou d'*atomes*. La molécule échappe à nos sens, mais elle possède une forme et des propriétés qui lui sont propres et qu'elle entraîne constamment avec elle; la forme de la molécule domine la forme des particules engendrées par la réunion des atomes qui constituent les parcelles perceptibles à nos sens. Les propriétés de la molécule engendrent les propriétés que possèdent les parcelles.

Loi des proportions définies. — On a cru pendant longtemps que les corps pouvaient se combiner en toutes proportions. Une étude plus attentive des corps artificiels ou naturels a démontré la constance parfaite de leur composition et fait découvrir que les rapports mutuels des éléments constituants sont soumis à des règles précises.

Supposons que nous mettions en présence deux volumes égaux de gaz acide chlorhydrique et d'ammoniaque gazeuze; ces gaz, aussitôt mélangés, se combinent; il en résulte du chlorhydrate d'ammoniaque, substance blanche et solide; et, comme on opère sur la cuve à mercure, le mercure remonte dans l'éprouvette et finit par la remplir entièrement; la combinaison est donc complète. Si nous prenons 2 volumes de gaz acide chlorhydrique pour un seul volume d'ammoniaque, il reste après le mélange un résidu de 1 volume d'un gaz qui présente toutes les propriétés du gaz acide chlorhydrique. Si nous mélangeons, au contraire, 2 volumes d'ammoniaquè pour un seul volume de gaz chlorhydrique, le résidu sera toujours de 1 volume, mais il présentera tous les caractères du gaz ammoniac. Quel que soit le volume des gaz mis en présence, ils se combineront toujours sous des volumes égaux. Si petit que soit le volume du gaz chlorhydrique, il exigera toujours un égal volume de gaz ammoniac pour former la substance solide dans laquelle nous ne trouvons plus ni le caractère acide ni le caractère alcalin. Quelque petite que soit la particule du sel ammoniac produit, cette particule sera toujours composée de deux particules, de deux volumes égaux de gaz chlorhydrique et de gaz ammoniac.

Faisons passer dans un tube de verre que nous pouvons faire traverser par une étincelle électrique, deux gaz, tels que l'hydrogène et l'oxygène, qui ne se combinent pas à la température ordinaire, mais que le fluide électrique combine immédiatement. Mettons 2 volumes d'hydrogène, plus 1 volume d'oxygène; si dans

les 3 volumes on excite une étincelle électrique, les gaz disparaîtront sans laisser de résidu. L'hydrogène et l'oxygène se combinent donc dans le rapport de 1 volume d'oxygène pour 2 volumes d'hydrogène. Si nous mettons un excès d'oxygène, cet oxygène reste comme résidu après la combustion; si nous mettons, au contraire, un excès d'hydrogène, ce gaz se retrouve après la combustion, en quantité semblable à celle qu'on avait introduite en excès. Quelque petite que soit la quantité d'eau formée, elle renfermera toujours 2 volumes d'hydrogène, 1 volume d'oxygène. Les gaz en excès, dans les expériences citées, restent hors de combinaison; il est facile de les reconnaître à leurs propriétés respectives.

Si, dans les expériences que nous venons de choisir, nous avions pris des poids au lieu des volumes, nous aurions vu que $36^{gr},5$ d'acide chlorhydrique neutralisent exactement 17 grammes d'ammoniaque gazeuse pour former $53^{gr},5$ de chlorhydrate d'ammoniaque, et que 1 gramme d'hydrogène aurait absorbé 8 grammes d'oxygène pour former 9 grammes d'eau.

Les mêmes phénomènes se reproduisent dans la combinaison de deux liquides, de deux solides, des liquides et des solides, des gaz et des liquides. Supposons que dans deux verres on ait placé, dans l'un de l'huile de vitriol, de l'*acide sulfurique* des chimistes sous le poids de 10 grammes, dans l'autre de la *potasse*, c'est-à-dire de la dissolution de pierre à cautère sous le poids de $11^{gr},5$: si nous examinons l'action de l'acide sulfurique sur le sirop de violette, ce sirop est rougi. La potasse verdit le même sirop; or, si nous mêlons les deux verres et que nous essayions le sirop de violette, il n'y aura pas d'action. Par l'évaporation du liquide provenant du mélange des deux verres, on aurait trouvé $21^{gr},5$ d'une substance solide différente par ses propriétés des deux matières employées à les produire; il y a eu combinaison. Or, si nous ajoutons au mélange tant soit peu d'acide sulfurique, le sirop de violettes sera rougi. Si, au contraire, nous ajoutons tant soit peu de potasse, le sirop de violette verdira. Dans ces expériences, le peu d'acide sulfurique ou le peu de potasse ajoutés en excès sont restés sans emploi; car par l'évaporation on retrouve le même sel préparé par le mélange en proportion convenable, mais souillé soit par de l'acide sulfurique, soit par de la potasse, qui tous deux

attirent l'humidité de l'air, ce que ne fait pas le sulfate de potasse lorsqu'il est parfaitement neutre.

Si nous répétons ces expériences dix fois, vingt fois, mille fois, on aura toujours les mêmes résultats, et nous nous trouvons en présence de cette vérité, que, toutes les fois qu'un corps prend naissance, il est toujours formé des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions.

La somme des poids de deux corps combinés est égale au poids du corps qui forme la combinaison.

Tout corps composé, pour prendre naissance, exige les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions. Si nous n'oublions pas que nous avons considéré comme forces les causes qui maintiennent réunies les particules combinées, il résulte des expériences qui précèdent que *deux corps combinés s'équivalent*, puisqu'ils sont maintenus en équilibre. Les poids de l'hydrogène et de l'oxygène combinés à l'état d'eau s'équivalent; les poids d'acide chlorhydrique et le gaz ammoniac s'équivalent aussi, puisque les masses ainsi combinées perdent leurs propriétés respectives. Quelques expériences vont détruire ce que ce mot d'*équivalent* peut encore présenter d'obscur.

Equivalents chimiques; nombres proportionnels. — Supposons qu'on prenne le composé résultant de la combinaison de l'*eau-forte* avec la *chaux d'argent*, substance que les chimistes modernes appellent *azotate* ou *nitrate d'argent*, et qu'on plonge une lame de cuivre au sein de la dissolution de cette matière dans l'eau : on voit se déposer promptement une substance brunâtre, qui ne tarde pas à prendre l'aspect métallique; de l'argent se dépose en même temps que la liqueur incolore devient bleuâtre par suite de la dissolution d'une partie de la lame de cuivre; en opérant sur 170 grammes du sel d'argent, la lame de cuivre a diminué de 32 grammes, et 108 grammes d'argent se sont déposés. Dans cette expérience, la liqueur est restée sans action sur les papiers colorés; il n'y a pas eu dégagement d'oxygène; il y avait 8 grammes de ce gaz combinés à l'argent et 54 grammes d'acide azotique combinés à la chaux d'argent; la quantité d'oxygène et d'acide azotique n'a pas varié; seulement, le cuivre a pris la place de l'argent; 32 grammes de cuivre et 108 grammes d'argent sont donc des quantités équivalentes. Si nous plongeons ensuite dans l'azotate

de cuivre une lame de fer, il se déposera 32 grammes de cuivre métallique; il entrera dans la dissolution, combinés comme tout à l'heure à 8 grammes d'oxygène et 54 grammes d'acide azotique, 28 grammes de fer; 32 grammes de cuivre, 108 grammes d'argent et 28 grammes de fer sont donc encore des quantités équivalentes.

Opérons de même la décomposition de l'azotate de plomb par une lame de zinc, nous verrons, la balance à la main, que 33 grammes de zinc et 104 grammes de plomb se remplaceraient dans la combinaison avec 8 grammes d'oxygène et 54 grammes d'acide azotique.

Tous les poids de ces métaux sont donc équivalents; on leur donne le nom de nombres proportionnels.

En contact avec l'acide sulfurique hydraté, un même poids de 33 grammes de zinc en combinaison avec 8 grammes d'oxygène déplace 1 gramme d'hydrogène. Or nous avons vu par l'expérience directe que 1 gramme d'hydrogène ou 2 volumes entraient en combinaison avec 8 grammes d'oxygène ou un seul volume pour former de l'eau.

Supposons que *tous les gaz renferment sous des volumes égaux un même nombre d'atomes;* l'expérience prouve que 100 grammes d'oxygène se combinent avec $12^{gr},5$ d'hydrogène. Si donc on représente par 100 grammes le poids de 1 volume d'oxygène ou de 1 atome, $12^{gr},5$ représentera le poids de 2 volumes ou de 2 atomes. L'équivalent de l'oxygène étant alors 8, l'équivalent de l'hydrogène serait égal à 1; et le poids de l'atome de l'hydrogène ne sera que $\frac{1}{2}$. Les équivalents ne se confondent donc pas toujours avec les poids atomiques; il faut adopter une notation uniforme, et nous donnerons la préférence dans ces Leçons à la notation par équivalents. Il est du reste très-facile, en tenant compte des volumes, de passer de l'une à l'autre.

Les rapports équivalents que nous venons de faire connaître s'étendent à la grande généralité des faits. L'expérience prouve que les 108 grammes d'argent qui se combinent à 8 grammes d'oxygène se combinent également avec 16 grammes de soufre, $35^{gr},5$ de chlore, 80 grammes de brome, 126 grammes d'iode; de même, les 32 grammes de cuivre, 33 de zinc, 104 de plomb, etc., peuvent s'unir à 16 grammes de soufre, $35^{gr},5$ de chlore, 80 grammes de brome, 126 grammes d'iode; pour former des composés de

même ordre. Dans le principe, accordant à l'oxygène une importance considérable, on a cru devoir rapporter tous ces nombres équivalents à l'oxygène dont on a représenté l'équivalent par 100. Aujourd'hui les chimistes en grand nombre rapportent les nombres équivalents à l'hydrogène pris pour unité, ce qui simplifie beaucoup les rapports; l'hydrogène est le plus léger des corps connus jusqu'à ce jour. D'ailleurs, pour passer d'une hypothèse à l'autre, il suffit de multiplier par 12,5 les nombres qui expriment les équivalents pris par rapport à l'hydrogène = 1; ce nombre exprime le rapport de $\frac{100}{8}$.

Quoi qu'il en soit, les équivalents ainsi fixés, les chiffres qui les représentent sont ce que l'on nomme les *nombres proportionnels*. En effet, ils indiquent les proportions d'après lesquelles ils se combinent entre eux et se remplacent dans les combinaisons.

L'étude des corps simples, très-complexe à première vue, peut devenir assez facile, si nous formons deux groupes : le premier contenant les métalloïdes, et le second les métaux. Le tableau qui suit contient les noms et les poids des corps simples rapportés à l'hydrogène et à l'oxygène. A côté de chaque nom figurent une ou deux lettres qui sont les signes abréviatifs servant à désigner les corps :

MÉTALLOÏDES.

		Hydrog. = 1.	Oxyg. = 100.
*Hydrogène......	H........	1,00	12,50
*Oxygène.........	O........	8,00	100,00
*Soufre...........	S........	16,00	200,00
Sélénium........	Se......	39,61	495,00
Tellure..........	Te......	64,00	800,00
*Fluor............	Fl.......	19,18	239,00
*Chlore..........	Cl.......	35,43	443,20
Brome..........	Br......	80,00	1000,00
Iode............	I........	126,00	1575,00
*Azote............	Az......	14,00	175,00
*Phosphore.......	Ph......	32,00	400,00
*Arsenic..........	As......	75,00	937,50
*Carbone.........	C........	6,00	75,00
*Bore.............	Bo......	10,89	136,21
*Silicium.........	Si.......	21,35	266,82

MÉTAUX.

*Potassium.......	K.......	39,14	489,30
*Sodium..........	Na......	23,00	287,50
Lithium.........	Li.......	6,53	81,66
*Barium..........	Ba......	68,64	858,00
Strontium........	Sr......	43,84	548,00
*Calcium.........	Ca.......	20,00	250,00
Glucinium.......	Gl......	6,96	87,12
*Aluminium.......	Al......	13,67	170,99
*Magnésium.......	Mg......	12,00	150,00
Thorium.........	Th......	59,60	743,86
Yttrium.........	Y.......	32,18	402,31
Cérium..........	Ce......	47,26	590,80
Lanthane........	La......	48,00	600,00
*Manganèse.......	Mn......	27,87	348,68
Zirconium........	Zr......	33,58	419,73
*Uranium.........	U.......	60,00	750,00
*Fer.............	Fe......	28,00	350,00
*Nickel..........	Ni......	29,54	369,33
*Cobalt..........	Co......	29,49	368,65
*Zinc............	Zn......	33,00	412,50
Cadmium........	Cd......	55,75	696,77
*Chrome..........	Cr......	26,28	328,50
Vanadium.......	Vn......	68,46	855,84
*Tungstène.......	W......	92,00	1150,00
Molybdène.......	Mo......	46,00	575,00
Osmium.........	Os......	99,40	1242,62
Tantale..........	Ta......	92,29	1153,62
*Antimoine.......	Sb......	129,00	1612,50
*Titane..........	Ti.......	25,10	314,70
*Étain...........	St......	58,82	735,29
*Bismuth.........	Bi.......	106,43	1330,88
*Plomb...........	Pb......	103,56	1294,50
*Cuivre..........	Cu......	31,78	396,60
*Mercure.........	Hg......	100,00	1250,00
*Argent..........	Ag......	108,00	1350,00
Rhodium........	Rh......	52,16	652,00

MÉTAUX. (SUITE.)

*Iridium..........	Ir.......	98,57	1232,08
Palladium........	Pd......	53,23	665,47
*Ruthénium.......	Rhu.....	52,16	652,04
*Platine..........	Pt.......	98,58	1232,08
*Or..............	Au......	98,18	1227,19

Les noms marqués d'un astérisque sont ceux des corps dont nous nous occuperons particulièrement, soit qu'ils intéressent directement le potier, soit qu'ils servent à la préparation des substances qu'il met en œuvre. Nous n'avons pas fait figurer dans le tableau qui précède quelques métaux sans usage jusqu'à ce jour, sur lesquels d'ailleurs l'opinion des chimistes est encore obscure, ces métaux étant à peine connus. Ce sont : le didyme Di, le pélopium, le niobium, l'erbium et le terbium.

Tout ce que nous avons dit des corps simples, relativement aux équivalents, s'applique aux corps composés, en partant des composés binaires pour s'élever dans l'échelle des combinaisons jusqu'aux corps les plus complexes. Prenons le composé que nous apprendrons à connaître dans la suite, et qui est formé de baryte et d'acide azotique, c'est-à-dire l'azotate de baryte composé de 54 grammes acide azotique et 76 grammes de baryte. Traitons-le par l'acide sulfurique ; il se forme un dépôt de sulfate de baryte, et l'acide azotique se trouve hors de combinaison. Il faut 40 grammes d'acide sulfurique pour déplacer les 54 grammes d'acide azotique. De même, cette quantité d'acide sulfurique eût été nécessaire pour chasser les 22 grammes d'acide carbonique combinés à 76 grammes de baryte, dans le carbonate de baryte ; 40 grammes d'acide sulfurique sont donc l'équivalent de 54 grammes d'acide azotique, et de 22 grammes d'acide carbonique, car ces quantités d'acide s'unissent à la même proportion de baryte prise pour commune mesure. Or ces 40 grammes d'acide sulfurique forment, avec 31 de soude, 47 de potasse, des composés neutres comme le sulfate de baryte. S'il est vrai que les 40 parties d'acide sulfurique sont l'équivalent des 54 parties d'azotique, et quelles sont saturées par 31 grammes de soude et 47 grammes de potasse, les 54 grammes d'acide azotique devront être aussi saturés par 31 de soude et 47 de potasse. C'est ce que prouve l'expérience : aussi

l'azotate de baryte et le sulfate de soude, neutres tous deux, le carbonate de soude et l'azotate de baryte, neutres aussi, laissent-ils une liqueur neutre après qu'ils ont réagi l'une sur l'autre. On aura

76 part. de baryte + 54 d'ac. azotique = 130 d'azotate de baryte.
76 part. de baryte + 22 d'ac. carboniq. = 98 de carbon^te de baryte.
31 part. de soude + 40 d'ac. sulfurique = 71 de sulfate de soude.
47 part. de potasse + 40 d'ac. sulfurique = 87 de sulfate de potasse.

Par conséquent, les 130 d'azotate de baryte seront l'équivalent de 71 grammes de sulfate de soude et de 87 de sulfate de potasse. On voit donc *que toutes les fois que les corps se déplacent ou se remplacent, ils observent des rapports constants.*

Lois des proportions multiples. — C'est au moyen de l'expérience qu'on a pu déterminer les équivalents des corps simples ou composés. Un exemple fixera les idées. Dans certaines conditions déterminées

14^{gr} d'azote	combinés à	8^{gr} d'oxygène	forment un	gaz neutre.
14^{gr}	»	16^{gr}	»	gaz neutre.
14^{gr}	»	24^{gr}	»	liquide acide.
14^{gr}	»	32^{gr}	»	liquide acide.
14^{gr}	»	40^{gr}	»	liquide acide.

L'un des deux corps étant pris pour unité, l'autre varie dans des rapports très-simples 1, 2, 3, 4, 5.

Le sulfate de potasse, formé de 40 d'acide sulfurique et de 47 de potasse, peut prendre une nouvelle quantité d'acide sulfurique représenté par 40 pour former une matière différente bien définie qui contient ainsi le double de l'acide contenu dans le sulfate neutre. Cette règle s'applique d'une manière tout aussi convenable aux corps qui ne contiennent pas d'oxygène : le soufre et le fer, par exemple, forment trois combinaisons qui contiennent

Fer.........	14	14	14
Soufre......	8	16	24

L'expérience met donc hors de doute cette vérité fondamentale que *lorsque deux corps se combinent en deux ou plusieurs proportions, l'un d'eux étant considéré comme l'unité, l'autre croît en quantités multiples du premier.* C'est la loi des *proportions multiples.*

Certaines circonstances rendent délicates la détermination des nombres proportionnels; c'est principalement lorsque les corps simples ne se combinent pas entre eux en une seule proportion.

Nous venons de voir que l'azote se combine avec l'oxygène dans cinq proportions pour former cinq composés bien définis; en rapportant à une quantité d'oxygène invariable les quantités d'azote qui sont unies pour former les cinq corps que nous venons de citer, on forme la série suivante :

8gr d'oxygène et	14	d'azote	forment	le protoxyde.
8gr	»	7	»	le bioxyde.
8gr	»	4,66	»	l'acide azoteux.
8gr	»	3,05	»	l'acide hypoazotique.
8gr	»	2,08	»	l'acide azotique.

Si 8 grammes d'oxygène représentent l'équivalent de ce corps, quel sera celui des cinq nombres précédents qui représentera l'équivalent de l'azote? On est convenu, dans cette circonstance, de choisir pour équivalent le nombre qui correspond à la première combinaison, c'est-à-dire à celle qui renferme le moins d'oxygène. Ainsi, tout corps métallique ou non métallique pouvant s'unir à l'oxygène en plusieurs proportions, on prend, comme nombre servant à représenter son équivalent, la quantité pondérale qui s'unit à 8 d'oxygène, pour former la combinaison la moins oxygénée, 8 étant, ainsi que nous l'avons vu, la quantité qui s'unit à 1 d'hydrogène que nous avons choisi pour unité, parce que c'est celui dont l'équivalent est le plus léger de tous.

NOMENCLATURE CHIMIQUE.

Dès qu'on a pu pénétrer dans la connaissance intime des corps et des combinaisons si variées qu'ils peuvent former, on a compris la nécessité d'établir une nomenclature méthodique, afin de donner aux combinaisons des noms significatifs qui rappelassent tout de suite les éléments qui les composent.

Dès l'origine de la chimie, on avait introduit dans la science des mots génériques, à l'aide desquels on représentait les corps qui possédaient certaines analogies apparentes. Sous le nom de *vitriols*, on classait les sulfates de cuivre, de fer, de zinc, qui ont entre eux quelques ressemblances. L'aspect *corné* de plusieurs

substances les faisait réunir dans un même genre : argent corné, plomb corné. L'apparence butyreuse de quelques chlorures permettait de les ranger les uns à côté des autres sous le nom de *beurres;* on connaissait le beurre d'antimoine, le beurre de bismuth, le beurre de zinc, etc.

Les progrès des sciences firent disparaître ces dénominations pour les remplacer par d'autres plus conformes à la composition, plus en rapport avec la nature des corps. Ce que nous avons déjà dit de la combinaison permet de supposer avec Lavoisier que le corps composé n'est formé que par la juxtaposition des deux molécules qui sont combinées. On retire de l'eau, d'une part, de l'hydrogène, et, d'autre part, de l'oxygène, on peut extraire du vitriol bleu, de l'acide sulfurique et de l'oxyde de cuivre. Lavoisier et les chimistes de son école admettaient que les deux corps que nous considérons étaient formés, sans autre arrangement, par la réunion, par la juxtaposition de l'hydrogène et de l'oxygène pour l'eau, de l'acide sulfurique et de l'oxyde de cuivre pour le vitriol.

Cette idée de dualisme, d'antagonisme (Lavoisier), de mariage (Boerhaave), des molécules dans la combinaison chimique, a conduit à la nomenclature encore en usage aujourd'hui ; par un mot dérivé du nom des deux composés constituants, on a formé le nom du composé lui-même.

Voici les règles de la nomenclature dont nous ferons usage dans ces Leçons.

Corps simples. — Les corps simples sont au nombre de soixante et un. On leur donne des noms insignifiants ; les plus courts sont les mieux choisis, car ils se prêtent très-bien à la formation des mots composés : ils ne doivent autant que possible rappeler aucune des propriétés des corps, car toute propriété qui semble d'abord n'appartenir qu'à tel corps, peut être partagée plus tard par d'autres substances; les noms de chlore, d'iode, de brome avaient été choisis avec leur signification distincte; l'oxygène, dont le nom dérive du grec, et qui signifie qui engendre l'acide, est évidemment mal dénommé, d'abord parce qu'il donne naissance à des corps qui sont basiques au lieu d'être acides, ensuite parce que l'oxygène ne développe pas seul les caractères acides; d'autres corps simples donnent naissance, par leurs

combinaisons avec l'hydrogène, par exemple, à des acides très-énergiques.

Les corps simples sont divisés en métaux et métalloïdes. Les caractères extérieurs ont servi de base à cette première classification; ils sont insuffisants, car on rangerait de la sorte parmi des métaux des corps qui par leurs propriétés se rapprochent évidemment de quelques-uns des métalloïdes : d'ailleurs quelques corps affectent, suivant certaines circonstances, l'éclat métallique. Il est préférable de former le premier groupe de tous les corps qui, combinés à l'oxygène, donnent naissance à des composés acides ou neutres, mais jamais basiques. Les métaux forment toujours au moins un composé basique. En rangeant par ordre alphabétique les métalloïdes et les métaux, on forme les tableaux suivants :

Métalloïdes.

Arsenic.	Chlore.	Phosphore.
Azote.	Fluor.	Sélénium.
Bore.	Hydrogène.	Silicium.
Brome.	Iode.	Soufre.
Carbone.	Oxygène.	Tellure.

Métaux.

Aluminium.	Didyme.	Nickel.	Strontium.
Antimoine.	Erbium.	Niobium.	Tantale.
Argent.	Étain.	Or.	Terbium.
Barium.	Fer.	Osmium.	Thorium.
Bismuth.	Glucinium.	Palladium.	Titane.
Cadmium.	Iridium.	Pélopium.	Tungstène.
Calcium.	Lanthane.	Platine.	Uranium.
Cérium.	Lithium.	Plomb.	Vanadium.
Chrome.	Magnésium.	Potassium.	Yttrium.
Cobalt.	Manganèse.	Rhodium.	Zinc.
Cuivre.	Mercure.	Ruthénium.	Zirconium.
	Molybdène.	Sodium.	

Corps composés. — Nous avons actuellement à donner les règles à suivre pour former les noms des corps composés.

Composés binaires. — Pour nommer un composé binaire, on énonce d'abord le corps qui joue dans la combinaison le rôle d'é-

lément électronégatif; on le fait suivre ensuite du nom de l'élément électropositif; on l'affecte d'une désinence particulière, de la terminaison *ure*, *chlorure de fer*, *iodure de zinc*, *sulfure de plomb*.

Or, qu'entend-on par corps qui joue dans la combinaison le rôle d'élément électronégatif? Tout composé binaire soumis au courant électrique de la pile, quand l'action est suffisamment énergique, est décomposée en ses deux éléments constitutifs. L'un se rend au pôle positif de la pile, l'autre se rend au pôle négatif; et comme les fluides de nom contraire s'attirent, comme ceux de même nom se repoussent, l'élément électronégatif se portera vers le pôle positif. C'est par ce corps qu'on commencera le nom du composé qu'il s'agit de nommer.

Composés oxydés. — Les composés qui renferment de l'oxygène, corps très-nombreux, et qui comprennent ceux que la chimie, à son début, a commencé par étudier, ont formé deux grandes classes dont la nomenclature a tout d'abord occupé les chimistes.

L'oxygène forme avec les corps simples, comme nous l'avons dit, ou des corps qui possèdent une saveur plus ou moins aigre, qui rougissent le sirop de violette et la teinture bleue de tournesol : ce sont *les acides*; ou des corps à saveur urineuse, ramenant au bleu le tournesol rougi, verdissant le sirop de violette : ce sont les *bases*; ou enfin des composés qui n'ont ni les propriétés des acides ni celles des bases : ce sont les composés *neutres* ou *indifférents*. Les bases et les corps neutres ou indifférents constituent la classe des *oxydes*. Les bases et les acides se neutralisent par leur combinaison et forment les *sels*, qui nous occuperont plus loin.

Comment nommerons-nous les composés acides, basiques, salins, pour que leur composition soit suffisamment saisie?

Le nom des corps acides oxygénés se forme en prenant le nom du corps que l'oxygène a transformé, en le terminant par *ique* si la combinaison est la plus oxygénée, en le terminant par *eux* si la combinaison au contraire est la moins oxygénée : *acide phosphorique*, *acide phosphoreux*; *acide sulfurique*, *acide sulfureux*; *acide azotique*, *acide azoteux*; *acide silicique*. Si l'on découvre un acide plus oxygéné que celui en *ique*, on le désigne en partant du nom du premier qu'on fait précéder de la particule *per*; *acide chlorique*, *acide perchlorique*. Trouve-t-on un acide moins oxygéné

que l'acide en *eux*, on forme son nom simplement en ajoutant en tête du nom de ce dernier la particule *hypo; acide phosphoreux, acide hypophosphoreux*. L'acide qui contiendrait une proportion d'oxygène comprise entre l'acide en *ique* et l'acide en *eux* sera désigné par la particule *hypo* placée devant le nom de l'acide en *ique : acide phosphorique, acide hypophosphorique, acide phosphoreux*.

Lorsque l'oxygène donne par sa combinaison avec les corps simples un composé basique, on le désigne en ajoutant, après le mot oxyde, le nom du corps simple, qui alors joue le rôle d'élément électropositif : on dit *oxyde de potassium, oxyde de calcium, oxyde de fer*. L'oxygène peut former avec le métal divers composés à divers degrés d'oxydation, suivant la loi des proportions multiples. Le moins oxygéné forme le *protoxyde*. Les autres sont *sesquioxyde, bioxyde, tritoxyde,* suivant qu'ils contiennent $1\frac{1}{2}$, 2, 3 fois plus d'oxygène que le protoxyde; on dit *protoxyde de fer, sesquioxyde de manganèse, bioxyde de cuivre, etc.* La combinaison la plus oxygénée se nomme souvent *peroxyde :* on dira *peroxyde de manganèse, peroxyde de fer*.

Les noms des corps neutres ou indifférents qui contiennent de l'oxygène se forment de la même manière : on dit *oxyde de carbone, oxyde de phosphore,* pour désigner les composés indifférents résultant de la combinaison de l'oxygène avec le charbon, avec le phosphore.

Sels. — Les acides, en se combinant avec les oxydes basiques, donnent naissance à des composés qui portent le nom de *sels*. Pour former les noms de ces derniers, il faut remarquer comment ils se comportent sous l'influence de la pile; or, quand on les soumet au courant électrique, l'acide se rend au pôle positif : c'est l'élément électronégatif; la base se rend au pôle négatif : c'est l'élément électropositif. On formera donc les noms des sels de telle manière que le nom de l'acide précédera celui de la base. L'acide détermine le genre; la base forme l'espèce. Lorsque le nom de l'acide se termine en *eux,* le nom générique du sel se termine en *ite;* lorsque l'acide se termine en *ique,* le nom générique du sel finit en *ate :* on dira *phosphite d'oxyde de plomb, sulfate d'oxyde de zinc, hypochlorite d'oxyde de sodium, azotate d'oxyde de cuivre.* Lorsqu'on parle de sels métalliques, on supprime souvent le mot

oxyde pour dire plus simplement *phosphite de plomb, azotate de cuivre.*

Pour désigner et distinguer les combinaisons salines formées par des proportions multiples d'un même acide et d'une même base, on dira *protosulfate, bisulfate, etc.*, comme nous avons dit protoxyde, bioxyde, etc. On dit *oxalate de potasse, bioxalate de potasse, quadroxalate de potasse.* Dans ces sels, l'acide est en excès ou le sel est neutre. Pour les sels qui contiennent plus de base que n'en contient le sel neutre, ils prennent le nom de *sels basiques*, ou *sous-sels*, et on dit *sulfate de fer, sous-sulfate de fer tribasique, sulfate bibasique de fer.*

Le rôle d'acide ou de base dans toutes les combinaisons n'a rien d'absolu. Certaines substances sont basiques relativement aux acides énergiques; elles sont acides, au contraire, relativement aux bases énergiques : l'eau se trouve dans ce cas. Dans sa combinaison avec les acides, elle joue le rôle de base : on dira donc *acide borique hydraté;* dans sa combinaison avec la potasse, la soude, elle joue le rôle d'acide : on devra dire *hydrate de potasse, hydrate de soude.* Les bases salifiables sont aussi soumises aux mêmes règles : on dit *sulfate d'oxyde de cuivre* et *cuprate de protoxyde de potassium.*

Les corps non métalliques en se combinant, soit entre eux, soit avec les métaux, donnent naissance à des composés qu'on désigne en nommant d'abord l'élément électronégatif qui détermine le genre, et qu'on termine par le mot *ure*, puis on le fait suivre de l'élément électropositif, qui détermine l'espèce. On dira *chlorure de fer, iodure de zinc, bromure d'argent,* pour désigner les combinaisons du chlore avec le fer, de l'iode avec le zinc, du brome avec l'argent. Nous avons indiqué cette règle.

Si le même corps donne avec un métal plusieurs combinaisons, on suivra la règle adoptée pour les composés oxygénés, et nous distinguerons le *protosulfure de fer*, le *sesquisulfure de chrome*, le *bisulfure d'étain.*

Nous ferons remarquer toutefois que l'usage a substitué les noms d'acide chlorhydrique, acide bromhydrique, acide iodhydrique, acide fluorhydrique, acide sulfhydrique, aux noms de chlorure d'hydrogène, bromure d'hydrogène, iodure d'hydrogène, fluorure d'hydrogène, sulfure d'hydrogène. Ces combinaisons sont acides.

On les désigne sous le nom générique d'*hydracides,* par opposition au nom d'*oxacides,* c'est-à-dire acides oxygénés, sous lequel on désigne les acides qui contiennent de l'oxygène.

Parmi les composés non métalliques binaires, il en est deux auxquels on a donné des noms univoques. L'azoture de carbone se nomme *cyanogène;* l'azoture d'hydrogène se nomme *ammoniaque.* L'oxyde d'hydrogène, ou *l'eau,* conserve le nom vulgaire sous lequel elle est connue de tous.

Lorsque trois corps se réunissent pour faire une combinaison unique, on forme un mot composé du nom des deux corps les plus électronégatifs en leur conservant leur énergie électrique; on dira donc *iodosulfure d'antimoine, oxysulfure de calcium.*

Les chlorures, bromures, sulfures, etc., sont tantôt basiques, tantôt acides; ils peuvent s'unir à la manière des composés oxygénés pour former de véritables *sels.* On donne le nom de *chlorosels* aux combinaisons des chlorures entre eux, comme on donne le nom d'*oxysels* aux combinaisons oxydées, comme encore on donne le nom de *sulfosels* aux combinaisons qui résultent de l'union de deux sulfures. On dira *chloromercurite de chlorure de potassium, chloromercurate de chlorure de potassium, sulfarsénite de sulfure de sodium, sulfarséniate de sodium.*

Alliages. — On donne le nom générique d'*alliage* aux combinaisons des métaux entre eux. On les nomme en plaçant en tête le métal le plus électronégatif. On dit *alliage d'étain et de plomb.* Quand le mercure fait partie des métaux alliés, on se sert du mot *amalgame.* Les expressions *amalgame d'or, amalgame d'étain* désigneront la combinaison du mercure et de l'or, du mercure et de l'étain.

FORMULES CHIMIQUES.

La nomenclature chimique comprend, ainsi qu'on a pu le voir, des noms souvent très-longs. La chimie a son écriture, comme elle a sa langue. Pour abréger, afin de présenter les faits à l'esprit et de les mieux grouper, on s'est servi de signes qui non-seulement représentent les corps, mais indiquent à la fois les quantités pondérales et respectives des substances engagées dans les combinaisons binaires ou composées. Les signes H, O, S, Fe, Pb, Ag ne sont pas simplement une manière abrégée d'écrire les noms de l'hydrogène, de l'oxygène, du soufre, du fer, du plomb, de l'ar-

gent; ils expriment, en outre, les nombres 1, 8, 16, 28, 104, 108 que l'expérience a conduit à regarder comme les équivalents de ces corps. Ils indiquent, en outre, le nombre d'équivalents qui sont en présence, ce qui simplifie beaucoup l'étude et permet de saisir facilement les rapports. Ainsi l'azote forme avec l'oxygène, comme nous l'avons vu, cinq combinaisons qui contiennent, pou 1 équivalent d'azote, des équivalents d'oxygène qui sont repré sentés par les nombres 1, 2, 3, 4, 5. Les formules



$$AzO, \quad AzO^2, \quad AzO^3, \quad AzO^4, \quad AzO^5$$

représentent :

AzO	le protoxyde d'azote;	14	d'azote	combinés à	8	d'oxygène.
AzO^2	le bioxyde d'azote;	14	»	»	16	»
AzO^3	l'acide azoteux;	14	»	»	24	»
AzO^4	l'acide hypoazotique;	14	»	»	32	»
AzO^5	l'acide azotique;	14	»	»	40	»

L'hydrogène se combine avec l'oxygène en deux proportions : l'eau qui contient 1 d'hydrogène pour 1 équivalent d'oxygène, et l'eau oxygénée qui contient une fois plus d'oxygène que l'eau ordinaire. Les formules HO et HO^2 diront à l'esprit la composition de ces deux corps; car HO représente un corps qui contient pour 1 gramme d'hydrogène 8 grammes d'oxygène, formant un poids de 9 grammes. HO^2 contient pour 1 gramme d'hydrogène, deux fois 8 grammes d'oxygène ou 16 grammes sous un poids de 17 grammes. Ces données permettent tout de suite de calculer la composition centésimale des combinaisons, quelque composées qu'elles puissent être.

SO^2 et SO^3 représentent les combinaisons acides formées par le soufre et l'oxygène; la première est l'acide sulfureux, la seconde l'acide sulfurique. On voit tout de suite que dans le premier, pour 1 équivalent de soufre, il y a 2 équivalents d'oxygène, c'est-à-dire que 16 grammes de soufre se combinent avec 16 grammes d'oxygène pour former 32 grammes d'acide sulfureux. Dans le second, pour 1 équivalent de soufre, il y a 3 équivalents d'oxygène, c'est-à-dire que 16 grammes de soufre sont combinés à 24 d'oxygène pour former 40 grammes d'acide sulfurique. De simples proportions permettront de calculer la composition centésimale de toutes les substances dont la formule sera connue.

Appliquant les calculs à la composition de l'acide sulfureux, on posera :

$$\underset{\text{Acide.}}{32} : \underset{\text{Soufre.}}{16} :: 100 : x = \underset{\text{Soufre.}}{50},$$

$$\underset{\text{Acide.}}{32} : \underset{\text{Oxyg.}}{16} :: 100 : x = \underset{\text{Oxygène.}}{50},$$

d'où l'acide sulfureux contient :

Soufre....................	50	100
Oxygène..................	50	
	100	

SO^2KO, $SO^3 FeO$ expriment les combinaisons de l'acide sulfurique avec la potasse et le protoxyde de fer. Ce sont les formules du sulfate de potasse et du sulfate de fer. La formule $2(SO^3 FeO)$ indiquera 2 équivalents de sulfate de fer ; $4(AzO^5, HO)$ représentera 4 équivalents d'acide azotique monohydraté. De ces formules on passe facilement aux poids, quand on connaît les équivalents des corps qui entrent dans la combinaison. Car nous savons que l'équivalent des corps composés est égal au poids de tous les équivalents des corps simples qui font partie de la combinaison.

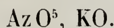
Quelques exemples vont nous permettre d'apprécier tout le parti qu'on peut tirer des formules pour répondre aux besoins auxquels on doit satisfaire.

Emploi des formules pour la composition des pates céramiques. — Supposons qu'on ait à préparer des pâtes de porcelaine tendre, et qu'on se propose de simplifier cette fabrication en évitant l'emploi du grand nombre des matières indiquées dans les anciens dosages.

La fritte de cette pâte, composée d'alcalis, de sable, et d'un peu de chaux et d'alumine, se fabriquait autrefois en prenant, pour le soumettre à de hautes températures, le mélange suivant :

	k		k		
Nitre.................	220,0	=	102,2	Potasse...	KO
Sel marin.............	51,5	=	27,5	Soude....	NaO
Alun.................	36,0	=	3,6	Potasse...	KO
			3,9	Alumine..	Al^2O^3
Carbonate de soude sec..	36,0	=	21,0	Soude....	NaO
Gypse................	36,0	=	14,8	Chaux....	CaO
Sable................	600,0	=	600,0	Silice....	SiO^3

Recherche de la quantité d'alcalis fixes contenus dans la fritte. — Sous l'influence de la chaleur, le nitre perd de l'acide azotique, et laisse un résidu de potasse. Le sel marin, en supposant qu'il ne se volatilise pas, se transforme en soude en perdant son chlore et absorbant une quantité d'oxygène proportionnelle. L'alun perd de l'acide sulfurique et de l'eau; il laisse comme résidu l'alumine et la potasse qu'il contient. Le carbonate de soude sec dégage son acide carbonique, il laisse donc de la soude pure. Le gypse dégage de l'acide sulfurique; il n'introduit que de la chaux. Pour calculer les quantités de soude, de potasse, d'alumine et de chaux que la fritte doit contenir, nous nous appuierons sur les formules du nitre, du carbonate de soude, du gypse et du sel marin. Nous ferons usage des poids équivalents de l'oxygène, de l'azote, du potassium, du chlore, du sodium, du soufre, de l'aluminium et du calcium. Le nitre a pour formule



$$AzO^5, KO.$$

Son poids équivalent est égal à 101, car l'équivalent de l'acide azotique est 54 (14 pour l'azote, 40 pour l'oxygène), et l'équivalent de la potasse est 47 (39 pour le potassium et 8 pour l'oxygène).

La proportion $101 : 47 :: 220 : x = 102^k$ fera donc connaître la quantité de potasse que les 220 kilogrammes de nitre introduiront dans la fritte, en supposant toujours qu'il n'y ait pas volatilisation.

Le sel marin a pour formule



$$ClNa.$$

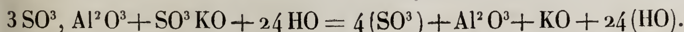
Son poids équivalent est 58 (35 pour le chlore, 23 pour le sodium). Le sodium absorbe 8 d'oxygène pour se transformer en soude dont le poids sera 31.

58 de sel marin correspond donc à 31 de soude, et la proportion

$$58 : 31 :: 51,5 : x = 27^k,5$$

donnera la quantité de soude abandonnée par $51^k,5$ de sel marin.

Appliquant les mêmes calculs pour déterminer la quantité d'alumine et de potasse qu'abandonneront 36 kilogrammes d'alun, nous écrirons la formule de l'alun :



$$3SO^3, Al^2O^3 + SO^3KO + 24HO = 4(SO^3) + Al^2O^3 + KO + 24(HO).$$

Le poids équivalent de l'alun est égal à 476; car 4 équivalents

d'acide sulfurique pèsent 160 (4 fois 40), 40 étant égal à 16 pour le soufre $+ 24 = 3 \times 8$, pour les 3 équivalents d'oxygène. Un équivalent de potasse est égal à 47, comme nous l'avons dit. L'équivalent d'alumine pèse 51 ($2 \times 13,6$ pour l'aluminium, et 3×8 pour l'oxygène). L'équivalent d'eau pèse 9 (1 pour l'hydrogène et 8 pour l'oxygène); 24 équivalents d'eau pèseront $24 \times 9 = 216$. La somme des équivalents de l'eau, de l'alumine, de l'acide sulfurique et de la potasse donne le nombre 476. Or la proportion

$$476 : 47 :: 36 : x = 3,6$$

donne le résidu de potasse laissé par l'alun, de même que la proportion

$$476 : 59 :: 36 : y = 3,9$$

donnera la quantité d'alumine introduite par ce même sel dans le mélange fondu.

L'expérience nous démontre qu'il convient, pour obtenir des pâtes d'une couleur plus agréable, d'augmenter la quantité de potasse relativement à la soude dans une certaine proportion; en supposant qu'on veuille en introduire, par le nitre, le quart de ce que la fritte, composée d'après les données précédentes, devrait contenir définitivement, nous corrigerons cette première fritte.

Nous pouvons admettre la composition d'une nouvelle fritte contenant les mêmes éléments que précédemment, mais avec une quantité de nitre contenant en potasse moitié plus que précédemment, correspondant par conséquent à 153 kilogrammes, et supposer qu'on a mêlé les deux frittes. Ce mélange, satisfaisant aux conditions que nous nous sommes imposées, contiendrait ainsi, pour 1,200 kilogrammes de sable, savoir :

		k	
Par la 1re fritte : potasse	du nitre	102,0	105,6
	de l'alun	3,6	
Par la 2e fritte : potasse	du nitre	153,0	156,6
	de l'alun	3,6	
Par la 1re fritte : soude..	du sel	27,5	48,5
	du carbonate ...	21,0	
Par la 2e fritte : soude..	du sel	27,5	48,5
	du carbonate ...	21,0	
			359,2

Le rapport de la potasse à la soude est dans la première fritte de 2 à 1, et dans la seconde de 3 à 1; dans le mélange, de 5 à 2. C'est ce rapport que nous voulons conserver.

Indication des matériaux disponibles. — Mais nous supposons que les matériaux que nous avons sous la main diffèrent de ceux que l'on employait anciennement: nous n'avons, par exemple, ni sel, ni salpêtre; nous ne voulons pas à faire usage de l'alun. Nous devons emprunter les alcalis aux carbonates de soude et de potasse purs ou mélangés. Nous ne discutons pas ici s'il est mieux de donner la préférence, sur les sels indiqués dans les anciennes recettes, aux carbonates alcalins. Nous aurons de la potasse de Lille et des cristaux de soude, c'est-à-dire, d'une part, un mélange de potasse et de soude, et, d'autre part, du carbonate de soude pur. Il s'agit de connaître les quantités de soude, de potasse et sable qu'il faut fondre pour obtenir une masse présentant le même résultat que celui qu'auraient fourni les anciennes recettes.

La potasse de Lille contient, dans l'échantillon donné, 87,00 de carbonate de potasse, et 8,27 de carbonate de soude. On trouve, au moyen de calculs analogues à ceux que nous venons d'exposer, que 87 de carbonate de potasse correspondent à 59 de potasse réelle, et 8,27 de carbonate de soude représentent 4,84 de soude pure. Pour répondre au rapport de 5 à 2, il faudrait 23,6 de soude pour 59 de potasse. Or $23,6 - 4,84 = 18,76$ est la quantité de soude qu'il faut ajouter au carbonate de Lille pour que les deux alcalis soient dans le rapport demandé. Les cristaux de soude de Grenelle contiennent 0,36 de carbonate de soude, soit 0,21 de soude réelle; pour introduire 18,76, il faudra donc 32,2 de carbonate de soude sec. Il résulte de ces calculs que 132 kilogrammes de carbonate double, formé de 100 kilogrammes de carbonate de Lille et de 32 kilogrammes de carbonate de soude sec provenant des cristaux de soude, ou 189,3 de mélange formé de 100 kilogrammes de carbonate de Lille et de 89,3 de cristaux de soude, contiendront les alcalis dans le rapport donné.

La fritte qu'il s'agit de faire doit contenir, pour 1,200 kilogrammes, 359 kilogrammes d'alcalis.

Les 132 kilogrammes de carbonate sec contiennent 82,60 d'al-

calis, savoir :

Potasse	59,00 k
Soude	4,84
Soude	18,76
Soit	82,60

Or la proportion 82,60 : 132,2 :: 359 : $x = 574^k,7$ donnera la quantité du mélange de sel alcalin double qu'il faudra combiner à 1,200 kilogrammes de sable. Si donc on fait une fritte en prenant :

Sable	275,5
Carbonate de potasse de Lille	100,0
Cristaux de soude desséchés	32,0

nous devrons obtenir une composition convenable ; mais on trouve que cette fritte contient beaucoup trop d'alcalis, car elle renferme :

Silice	75,00
Alumine et oxyde de fer	1,00
Chaux	0,96
Potasse	16,50
Soude	6,50
Magnésie	traces
	99,50

Cette fritte est un verre soluble ; la chaux provient soit des cendres du combustible ou du sable qui n'est pas de la silice chimiquement pure.

Conséquence à déduire de cette expérience. — La fritte ancienne, faite au moyen des dosages indiqués plus haut, contient en moyenne :

Silice	90
Alcalis	7
Matières étrangères	3

La fritte qu'on prépare au moyen des carbonates employés dans des proportions telles, qu'ils représentent les alcalis introduits par ces anciennes recettes, est donc beaucoup trop fusible, ce qui fait admettre qu'une partie du sel marin et des carbonates et sulfates alcalins devait se dissiper par volatilisation dans les anciennes manipulations.

Calculs au moyen desquels on corrigera la fritte. — L'analyse qu'on en a faite permet de la corriger. En effet, si nous avons 275 kilogrammes de cette fritte, la proportion

$$100 : 75 :: 275 : x = 206$$

donnera la quantité de sable que la fritte contient. La proportion

$$100 : 23 :: 275 : x = 63,25$$

donnera la quantité d'alcalis que cette même fritte renferme. Or, d'après la proportion

$$7 : 90 :: 63,25 : x = 813,2,$$

il faudrait que les alcalis fussent combinés à $813^k,2$ de sable. $813,2 - 206,2 = 607^k$ de sable représentera donc la quantité de sable qu'il faudra faire refondre avec les 275 kilogrammes de la fritte trop fusible.

Les exemples que nous venons de choisir donnent la mesure de l'utilité du calcul et de la nécessité d'y avoir recours dans plusieurs circonstances. Depuis que M. Brongniart a fait pénétrer dans la Manufacture de Sèvres la science chimique, en exigeant qu'on fît les analyses des matériaux employés à la confection des pâtes, des glaçures, des couleurs, plusieurs établissements industriels importants ont adopté la même méthode, si propre à faire éviter des tâtonnements nombreux, et sans laquelle on ne peut s'affranchir de l'empirisme et de la routine.

Nous pouvons passer maintenant à l'examen des corps simples dont la connaissance est nécessaire pour apprécier les diverses réactions qui se passent dans la fabrication des poteries, comme dans leur décoration. Nous commencerons cette étude par l'examen des corps que nous avons désignés sous le nom de *métalloïdes*.



TROISIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

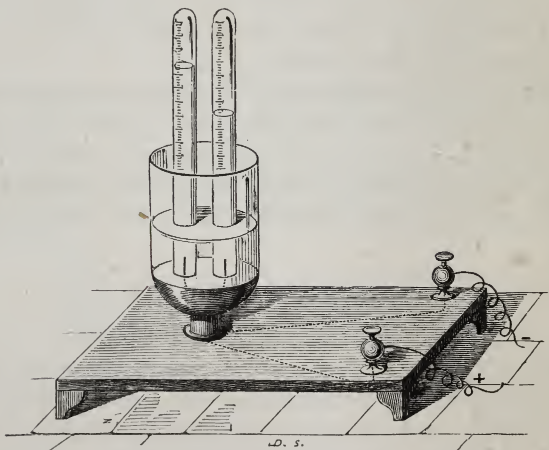
Oxygène. — Hydrogène; eau. — Azote; air atmosphérique; combinaisons de l'azote avec l'oxygène, avec l'hydrogène. — Acide azotique, ammoniaque. — Phosphore; combinaisons du phosphore avec l'oxygène, avec l'hydrogène; acide phosphorique; hydrogènes phosphorés. — Soufre; combinaisons du soufre avec l'oxygène, avec l'hydrogène. — Acides sulfureux, sulfurique et sulfhydrique. — Arsenic. — Acides arsénieux, arsénique, etc.

MÉTALLOIDES.

OXYGÈNE.

Lorsqu'on fait passer un courant électrique (*fig.* 1) au travers de l'eau légèrement aiguisée pour la rendre conductrice, si l'on dispose l'extrémité des fils conducteurs en platine sous une cloche

Fig. 1.



graduée, on voit, dès que le fil est en communication avec les pôles d'une pile électrique, de nombreuses bulles de gaz se dé-

gager, puis se réunir dans les éprouvettes. On reconnaît que le gaz qui se rend au pôle positif occupe un volume à peu près moitié de celui du gaz qui se dégage du pôle négatif. Ces deux gaz ont des propriétés différentes; ils proviennent de la décomposition de l'eau dont les deux éléments constitutifs se séparent : le premier est l'oxygène, le second est l'hydrogène.

L'oxygène, dont la nature comme corps simple différent de l'air atmosphérique fut surtout mise en évidence par Priestley, est un gaz incolore, inodore, insipide; on n'a pu le liquéfier jusqu'à ce jour ni le solidifier; il résiste au froid de — 110 degrés sous une pression de 40 atmosphères. Sa densité est de 1,1057. Un litre de ce gaz pèse 1^{gr},437. Cent volumes d'eau n'en dissolvent que 4,5; son équivalent est égal à 8, l'équivalent de l'hydrogène étant 1. Quand on le comprime vivement dans un corps de pompe, la température s'élève assez pour enflammer les matières grasses qui lubrifient le piston; l'oxygène est éminemment propre à la respiration; il active la combustion, à ce point qu'il enflamme des corps de nature organique lorsque ceux-ci présentent quelques points en ignition. C'est l'agent le plus précieux des combustions; à ce titre ses propriétés doivent être connues de tous les industriels qui ne peuvent fabriquer qu'au moyen de températures élevées.

L'oxygène est très-répandu dans la nature, et l'on peut dire que l'aspect physique que présente la terre que nous habitons n'est qu'une conséquence de notre atmosphère. Enlevez l'oxygène à l'air, remplacez-le par tout autre agent, et toutes les réactions chimiques qui se sont accomplies spontanément jusqu'à ce jour, toutes celles que l'industrie moderne accomplit encore aujourd'hui sans autre concours que celui que l'air atmosphérique apporte, toutes ces réactions chimiques seront impossibles.

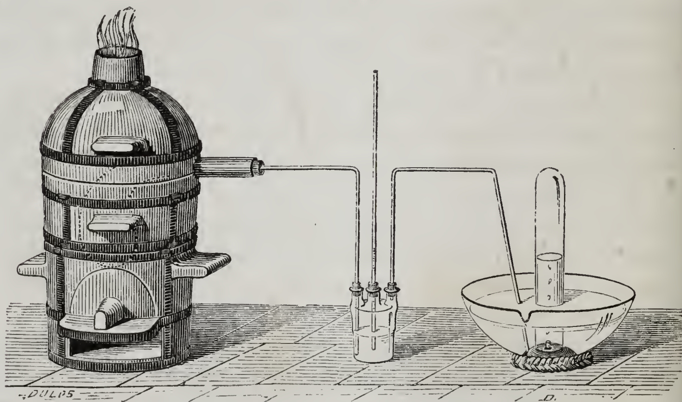
La vie animale, la végétation, la formation d'une grande partie des minéraux, tous ces phénomènes sont tellement liés à la présence de l'oxygène dans l'air que nous respirons, que l'équilibre que nous remarquons aujourd'hui dans la nature serait détruit sans lui; ni les animaux ni les végétaux ne pourraient se développer; aucune combustion ne pourrait être réalisée. Le monde physique, en un mot, serait tout autre que ce qu'il est aujourd'hui. A l'état gazeux, l'oxygène forme le cinquième du volume de l'atmosphère qui entoure notre globe; à l'état de condensation ou de combinaison,

il entre dans la composition de l'eau, si répandue sur la terre, c'est l'un des éléments de la majeure partie des minéraux qui constituent la croûte terrestre, car il forme toutes les terres, tous les oxydes, toutes les combinaisons salines; enfin en combinaison avec l'hydrogène, l'azote, le carbone, il forme les matières animales et végétales; il est, je le répète, nécessaire sous toutes ces formes à l'existence de tous les êtres qui vivent à la surface du globe.

Tous les oxydes des métaux qui n'ont pas une forte affinité pour l'oxygène, abandonnent ce gaz lorsqu'on les soumet à une température convenablement élevée. Les oxydes de mercure, d'argent, d'or, etc., donnent un dégagement d'oxygène pur quand on les chauffe; d'autres métaux ne perdent qu'une portion de leur oxygène, comme le manganèse : de là des moyens simples de préparer ce gaz pur. Le mercure, l'argent, ne conduiraient qu'à des procédés trop coûteux.

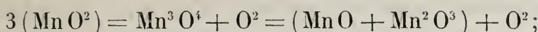
Le peroxyde de manganèse conduit à des méthodes plus économiques; on dispose l'expérience comme l'indique la *fig*. 2. On

Fig. 2



réduit le peroxyde de manganèse en poudre fine, on en remplit environ aux trois quarts une cornue de grès au col de laquelle on adapte un tube à gaz. On place la cornue dans un petit four à réverbère, puis on chauffe graduellement jusqu'au rouge; le gaz se dégage, et comme il est peu soluble dans l'eau, on le reçoit dans des vases (éprouvettes ou flacons) remplis de ce liquide.

La formule qui représente cette réaction est la suivante :



$$3(MnO^2) = Mn^3O^4 + O^2 = (MnO + Mn^2O^3) + O^2;$$

c'est-à-dire qu'il se dégage le tiers de la quantité de l'oxygène contenu dans le peroxyde de manganèse. Un kilogramme de peroxyde de manganèse fournit dans cette expérience 122 grammes ou 85 litres sous la pression $0^m,760$.

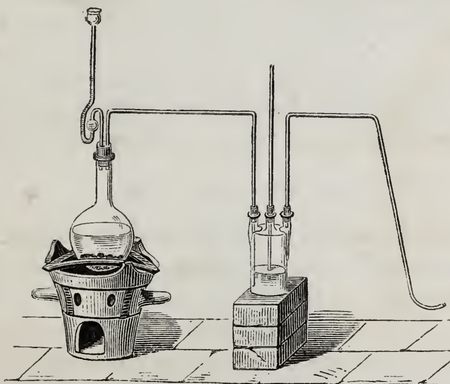
Le peroxyde de manganèse naturel contient souvent du carbonate de chaux qui se dédouble en chaux et acide carbonique ; ce dernier accompagne l'oxygène : pour s'en débarrasser on fait passer le gaz dans une dissolution alcaline.

Si l'on mélange le peroxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique au lieu de le traiter par la chaleur, on dégage encore de l'oxygène qu'on peut recevoir en adaptant au col du ballon dans lequel se fait l'expérience, un tube à gaz dont on engage l'extrémité sous des flacons pleins d'eau (*fig.* 3). La réaction qui suit,



$$MnO^2 + SO^3 = SO^3, MnO + O$$

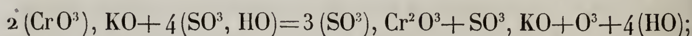
Fig. 3.



rend compte de ce qui se passe ; dans ce cas, la moitié de l'oxygène contenu dans le peroxyde de manganèse se dégage à l'état gazeux. La dissolution contient du sulfate de manganèse qu'on lave et qui peut servir à préparer de l'oxyde ou du carbonate de manganèse par les procédés que nous donnerons plus loin.

Le bichromate de potasse, traité comme le peroxyde de man-

ganèse, abandonne aussi de l'oxygène. Un kilogramme de bichromate de potasse donne 160 grammes d'oxygène, en vertu de la réaction suivante :

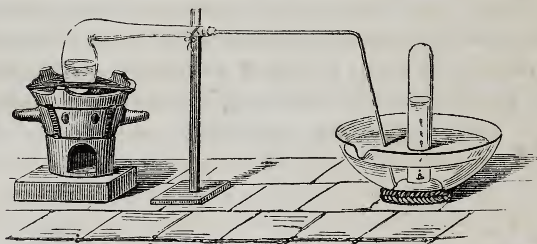


$$2(CrO^3), KO + 4(SO^3, HO) = 3(SO^3), Cr^2O^3 + SO^3, KO + O^3 + 4(HO);$$

160 grammes font 112 litres. Le sulfate de chrome est employé dans la décoration des poteries pour la préparation de l'oxyde de chrome, qui sert à fabriquer des verts de tons variés.

Mais de toutes les méthodes, la calcination du chlorate de potasse est celle qui donne l'oxygène le plus pur. On dispose l'expérience comme on le voit *fig.* 4; on chauffe graduellement la

Fig. 4.



cornue de verre qui contient le sel à décomposer, et qui fond bientôt. Une vive ébullition accompagne le dégagement du gaz. La décomposition terminée, le résidu redevient subitement solide. La formule



$$ClO^5, KO = ClK + O^6$$

rend compte de la réaction; tout l'oxygène se dégage. Un kilogramme de chlorate de potasse fournit 274 litres d'oxygène pesant 391 grammes.

HYDROGÈNE.

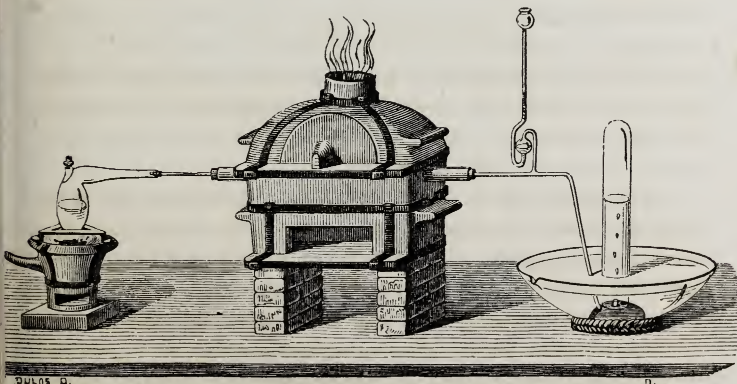
L'hydrogène, appelé primitivement air inflammable, qui se rend au pôle négatif lorsqu'on décompose par la pile l'eau légèrement acidulée, est gazeux, inodore, incolore, insipide; il est plus léger que tous les gaz. L'air est quatorze fois et demie plus lourd que lui; il est seize fois plus léger que l'oxygène. C'est cette propriété qui le fait choisir pour gonfler les aérostats. Un litre de gaz hydrogène sec à 0 degré et sous la pression de $0^m,760$ pèse $0^{gr},0896$. Il n'a été possible jusqu'à ce jour ni de le liquéfier ni de le solidifier,

quels que soient le froid et la pression auxquels il ait été soumis. La chaleur et l'électricité sont sans action sur lui. L'hydrogène asphyxie, mais il n'est pas vénéneux. L'oxygène est nécessaire à la vie, qui n'est entretenue qu'au moyen d'une sorte de combustion; l'hydrogène est impropre à la respiration, mais sans action délétère sur les organes pulmonaires; il est inflammable, mais impropre par lui-même à la combustion.

Le moyen le plus simple de se procurer de l'hydrogène consiste à l'extraire de l'eau; elle n'est pas décomposée seulement par la pile : certains corps, avides d'oxygène, placés dans des conditions convenables de température, mettent l'hydrogène en liberté. Lorsqu'on jette un fragment de potassium ou de sodium métallique dans de l'eau, ce liquide est décomposé; l'oxygène se fixe sur le métal, le transforme en potasse ou en soude qu'on retrouve dans la liqueur, et le gaz hydrogène se dégage : il y a pendant la réaction dégagement de chaleur et de lumière. Si l'expérience se fait à l'air libre, l'hydrogène s'enflamme; opère-t-on sur du mercure sous une cloche de verre, l'hydrogène remplit la cloche dans laquelle il se dilate. Le prix élevé des métaux qui décomposent l'eau simplement à la température ordinaire s'oppose à l'emploi de cette méthode, même dans les laboratoires.

D'autres corps décomposent l'eau lorsqu'on agit sur la vapeur aqueuse. Si l'on fait passer (*fig.* 5) un courant de vapeur d'eau

Fig. 5.

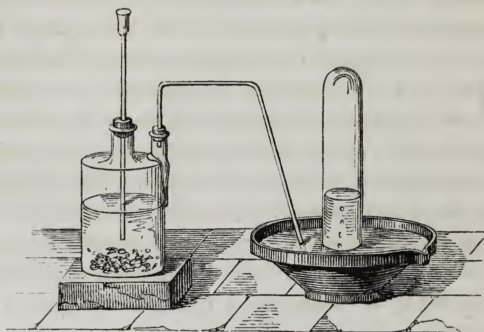


sur des clous, ou sur des fils de fer, placés dans un tube de porce-

laine incandescent, on peut recueillir à l'extrémité de l'appareil, sur le mercure ou sur l'eau, un gaz qui jouira de toutes les propriétés de l'hydrogène pur.

Le fer et d'autres métaux décomposent l'eau, même à la température ordinaire, mais il faut favoriser l'action du métal au moyen d'un acide. Sur cette propriété repose le procédé dont on fait généralement usage pour préparer l'hydrogène, même en quantités très-considérables. Dans un appareil analogue à celui représenté *fig.* 6, on met 400 à 500 grammes de zinc et la quan-

Fig. 6.



tité d'eau nécessaire pour remplir le flacon aux deux tiers environ. On verse peu à peu de l'acide sulfurique concentré jusqu'au fond du vase avec un long tube à entonnoir qui traverse une des tubulures du flacon. Le gaz qui se dégage n'est pur que lorsqu'on a laissé perdre quelques litres qui balayent l'air contenu dans l'appareil. Un kilogramme de zinc traité par l'acide sulfurique étendu fournit 338 litres de gaz hydrogène à la température de 0 degré, sous la pression de $0^{m},760$. On peut recevoir le gaz sous l'eau, dans laquelle il n'est que très-peu soluble.

On peut substituer le fer au zinc dans cette expérience, mais alors la dissolution est beaucoup plus lente; dans tous les cas, ces deux métaux se transforment en sulfates de zinc ou de protoxyde de fer, qui sont employés dans la préparation des couleurs vitrifiables et qu'on a même intérêt à préparer soi-même. Il faut dans ces préparations éviter le dégagement d'hydrogène en le conduisant au dehors pour éviter les détonations qu'il pourrait occasionner en se mêlant à l'air en quantité notable.

L'hydrogène et l'oxygène, qui n'éprouvent dans leur mélange aucune altération, soit qu'on place ce mélange dans l'obscurité, soit qu'on l'abandonne à l'action de la lumière diffuse ou de la radiation solaire, se combinent au contraire immédiatement soit par l'approche d'un corps enflammé, soit par l'étincelle électrique, soit par une pression brusque. Il y a toujours dans ces circonstances détonation très-forte. L'hydrogène et l'oxygène se combinent encore sous l'influence de certains métaux, principalement du platine, sans que ces corps participent chimiquement à la réaction; sous forme de lames ou de fils, en poudre à l'état d'éponge, en poudre à l'état de noir de platine, le platine forme de l'eau : dans ce dernier cas, la combinaison s'opère instantanément.

Combinaisons de l'oxygène avec l'hydrogène. — Dans les conditions que nous venons d'énumérer, il se forme la combinaison la plus simple et la plus stable que l'oxygène et l'hydrogène puissent former; l'eau devrait être désignée sous le nom de *protoxyde d'hydrogène*. L'hydrogène produit avec l'oxygène une autre combinaison très-instable qui contient deux fois autant d'oxygène que l'eau et qui porte le nom de *bioxyde d'hydrogène,* ou bien encore d'*eau oxygénée*. Nous n'aurons pas à nous en occuper, ce composé n'étant jusqu'à ce jour d'aucune utilité dans l'industrie dont nous traitons; il n'en est pas de même de l'eau, qui joue dans toutes les industries un rôle important.

Eau. — Indépendamment de son action immédiatement efficace lorsqu'elle agit comme force motrice, soit à l'état de vapeur, soit à l'état de chute ou de courant, l'eau sert encore dans l'industrie céramique à séparer des matières de densités ou de volumes différents, matières sur lesquelles elle peut agir chimiquement, ou rester inerte. L'eau fait partie constituante des combustibles végétaux, ou se forme pendant la transformation des autres combustibles en leurs produits de décomposition, sous l'influence de l'air à la température rouge : dans le premier cas, elle peut ajouter aux matières à laver ou séparer celles qu'elle porte en dissolution; dans le second cas, elle peut réagir sur les objets à cuire. A tous ces titres il convient de faire de l'eau considérée physiquement et chimiquement une étude assez complète.

Nous connaissons l'eau sous trois états différents : solide, elle constitue la glace; à la température ordinaire de nos climats, elle

conserve l'état liquide; à la température de 100 degrés et même au-dessous, elle passe à l'état de gaz et constitue la vapeur d'eau qui se dégage en quantités d'autant plus grandes que la température est plus élevée et la pression moins considérable.

La glace abandonnée à elle-même prend l'état liquide, et la température se maintient stationnaire tant qu'il reste de la glace à fondre; cette température, nettement définie, correspond au zéro du thermomètre centigrade. La formation de la glace est accompagnée d'une dilatation très-brusque qui commence vers 4 degrés; car c'est à cette température que l'eau présente son maximum de densité. La dilatation de la glace, considérable à 0, permet d'expliquer la flottaison des glaçons sur l'eau liquide, la destruction des pierres artificielles ou naturelles pendant les gelées subites, la prompte putréfaction des matières végétales ou animales, dont les cellules sont brisées, la précaution qu'il faut prendre pour garantir les poteries encore humides de l'action des gelées, etc. La neige, le givre, sont formés par de l'eau gelée lentement et sous forme régulière; la solidification de l'eau est accompagnée de cristallisation.

Sous forme liquide, l'eau pure est incolore sous de faibles épaisseurs; elle est colorée en bleu clair quand elle est en grandes masses; inodore, elle ne présente qu'une saveur très-faible, qu'il ne faut pas confondre avec celle que les eaux potables et aérées tiennent des corps étrangers, solides, liquides ou gazeux, qu'elles peuvent dissoudre. L'eau dissout en effet, non-seulement les solides ou les liquides, mais aussi des gaz. Pour les solides généralement, la quantité de matière dissoute croît avec la température à laquelle on fait l'expérience; pour les gaz, au contraire, la proportion du composé dissous est d'autant moindre que la température est plus élevée.

Lorsqu'on soumet de l'eau dans un ballon à l'action de la chaleur sous la pression de $0^m,760$, une multitude de bulles gazeuses de vapeur d'eau traversent la masse et se dégagent à la surface; la température se maintient stationnaire dans le col du ballon s'il est constamment rempli de vapeur. Cette température parfaitement définie correspond à 100 degrés du thermomètre centigrade. C'est la température de l'*eau bouillante* sous la pression convenue. Mais cette température varie beaucoup avec la pression exercée à sa surface.

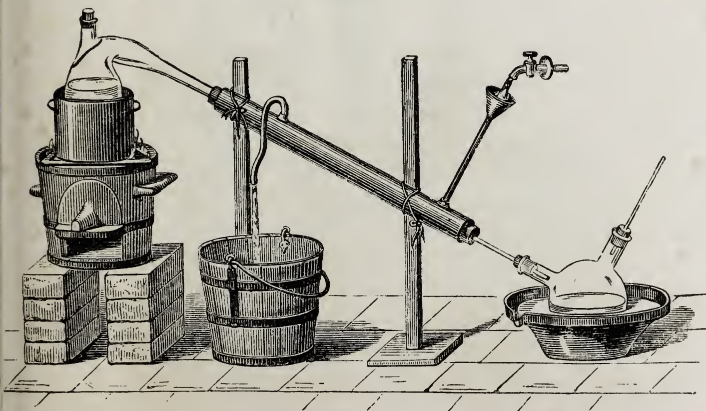
L'eau mise en œuvre par l'industrie provient des sources ou des rivières; la plus limpide est loin d'être pure. Si nous plaçons sur le feu dans un ballon de 3 à 4 litres de capacité 3 à 4 kilogrammes d'eau, si nous engageons sous une cloche pleine de mercure l'extrémité d'un tube de dégagement fixé dans le bouchon qui ferme le ballon, il se rendra dans là cloche un gaz formé d'azote, d'oxygène et d'acide carbonique. Ce gaz est plus riche en oxygène que l'air atmosphérique.

Les matières salines qu'on rencontre dans les eaux naturelles sont en grand nombre et variables avec la nature des terrains que ces eaux traversent; ces matières sont du carbonate de chaux, des chlorures de sodium et de magnésium, des sulfates de soude et de chaux, des matières organiques en proportions variables, de la silice et des silicates alcalins.

Lorsque l'eau n'a pas eu le temps de déposer les matières qu'elle charrie, elle renferme encore bien d'autres substances qu'elle retient en suspension et dont on se débarrasse par un repos plus ou moins prolongé, mieux encore par une filtration.

Les eaux calcaires, incrustantes par elles-mêmes, ont de graves inconvénients dans la préparation des oxydes qu'on précipite soit par les carbonates alcalins, soit par les alcalis : ces oxydes se trouvent

Fig. 7.

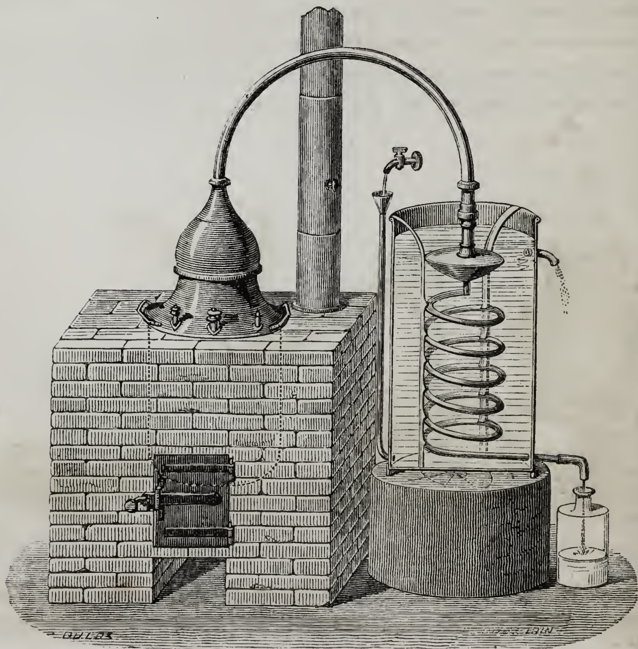


mêlés de chaux si l'on n'a pas le soin de les débarrasser de cette terre à l'aide d'un traitement préalable de l'eau par la potasse caustique

et de la séparation du dépôt formé par une décantation. Ce traitement a l'avantage en outre d'éliminer la chaux que l'eau contient encore à l'état de sulfate calcaire. L'ébullition enlève le carbonate de chaux par le départ de l'acide carbonique. Une petite addition de chaux en quantité convenable agit aussi de même en transformant en carbonate neutre le bicarbonate de chaux dissous.

La distillation permet de purifier l'eau des corps étrangers solubles qu'elle contient encore. On dispose en petit l'appareil comme la *fig.* 7 le représente. C'est ainsi qu'on distille dans des cornues de 1 à 2 litres; la condensation s'opère au moyen d'un manchon de métal dans lequel on fait arriver de l'eau froide et qui entoure le tube par lequel l'eau condensée se trouve conduite dans un ballon de verre entouré d'eau qui fait l'office de récipient. Cet appareil est trop petit pour donner de grandes quantités d'eau distillée; on le remplace dans les laboratoires par un alambic. L'alambic (*fig.* 8), dont la disposition est très-variable, se com-

Fig. 8.



pose, en principe, d'une chaudière en cuivre terminée par un tuyau recourbé, qu'on nomme *dôme*. Ce tuyau communique avec un condenseur qui a pour but de multiplier le contact des surfaces métalliques froides avec la vapeur d'eau; il prend le nom de *serpentin*, en raison de sa forme. On rejette les premières portions d'eau distillée; on arrête l'opération quand les trois quarts du liquide ont passé. L'eau distillée, dont tout laboratoire doit être amplement fourni, ne doit laisser aucun résidu quand on l'évapore dans une capsule de platine; elle ne doit donner aucun précipité soit avec l'oxalate d'ammoniaque, qui décèle la présence de la chaux, soit avec l'azotate d'argent, qui indique la présence du chlore, soit avec le chlorure de barium, qui décèle la présence de l'acide sulfurique, soit enfin avec l'hydrosulfate d'ammoniaque, qui permet de reconnaître la présence des sels métalliques.

Nous n'avons pas à décrire ici les diverses méthodes à l'aide desquelles on a démontré la décomposition de l'eau. Nous nous rappellerons qu'elle est formée de 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène : en poids, l'eau contient, pour 9 grammes, 8 grammes d'oxygène et 1 gramme d'hydrogène.

AZOTE.

Lorsqu'on enlève à l'air atmosphérique l'oxygène qu'il contient, au moyen d'une combustion ou d'une oxydation quelconque, on trouve, après avoir absorbé les produits de la combustion ou de l'oxydation, qu'il reste dans l'appareil un corps gazeux différent de l'oxygène et qui jouit de propriétés particulières qui permettent de le distinguer. Incolore, inodore, insipide, non inflammable, il éteint les corps en ignition. Impropre à la respiration des animaux, le gaz préparé dans ces conditions a recu son nom de cette dernière propriété : *azote* signifie impropre à la vie; il n'est pas alcalin; il n'est pas acide; sans action sur l'eau de chaux, on ne peut le confondre avec l'acide carbonique, qui, non combustible, et de même impropre à la respiration, éteint les corps en combustion. La densité de l'azote est égale à 0,972; son équivalent, rapporté à celui de l'hydrogène, est 14. Un litre d'azote pur et sec pèse 1^{gr},2577. L'azote ne se dissout dans l'eau qu'en proportions très-faibles; 1000 litres n'en dissolvent que 25 litres environ. L'oxygène ne se combine pas directement avec l'azote; l'étincelle élec-

trique forme dans le mélange de ces deux gaz un peu d'acide azotique. L'azote fait partie constituante de l'air atmosphérique, de l'acide nitrique, de l'ammoniaque et de la plupart des substances animales et végétales.

C'est de l'air atmosphérique qu'on l'extrait généralement. On enlève l'oxygène au moyen du phosphore qu'on brûle soit par une combustion lente, soit par une combustion vive. Dans le premier cas, on abandonne sous une cloche qui baigne dans l'eau des bâtons de phosphore; tant que, dans l'obscurité, le phosphore peut luire, il reste de l'oxygène. Si l'expérience est prolongée suffisamment, l'air enfermé sous la cloche est remplacé par de l'azote mêlé de vapeur d'eau, qu'on enlève en le transvasant et le mettant en contact avec du chlorure de calcium fondu, corps très-avide d'humidité.

Lorsqu'on a recours à la combustion vive du phosphore, on dispose l'expérience de la manière ci-contre: sur la surface d'une cuve remplie d'eau, nous placerons un flotteur en liége (*fig.* 9) au centre duquel on pratique une cavité qui doit recevoir une capsule de porcelaine, dans laquelle on introduit des bâtons de phosphore qu'on allume. Le phosphore une fois enflammé, le tout est recouvert d'une cloche en verre de plusieurs litres, qu'on enfonce de quelques centimètres dans l'eau. Il se fait avec l'oxygène de l'air de l'acide phosphorique qui se dissout dans l'eau de la cuve. Pour purifier l'azote de quelques traces d'oxygène, de vapeur de phosphore et d'acide carbonique qui le souillent, on met le gaz en contact d'abord avec des bâtons de phosphore, puis avec du chlore; on enlève l'excès de chlore et l'acide carbonique par de la potasse, et la vapeur d'eau par le chlorure de calcium.

Fig. 9.



Quoique par lui-même l'azote n'agisse directement dans aucune circonstance qui intéresse immédiatement les arts céramiques, il joue un rôle trop important pour que ses propriétés restent ignorées. L'air employé dans les combustions, l'acide azotique et l'ammoniaque, qui constituent des agents précieux dans la préparation

des couleurs employées à la décoration des poteries, comptent ce gaz au nombre de leurs principes constituants.

Air atmosphérique. — L'air atmosphérique n'est autre chose que la masse gazeuse qui enveloppe, à une hauteur de 15 à 16 lieues, la surface du globe que nous habitons. Il est formé d'un mélange d'azote et d'oxygène, dans la proportion d'environ 79 volumes d'azote pour 21 volumes d'oxygène ; il contient encore de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau : l'air renferme en outre, mais accidentellement, toutes les substances capables de se transformer en gaz permanents à la température que l'air peut acquérir. L'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique, peuvent donc y exister à l'état de simples mélanges.

L'air est fluide, transparent, incolore, gazeux, compressible et très-élastique; il n'éprouve aucune altération de la part de l'air, de la chaleur ou du froid. Sous l'influence de l'étincelle électrique, il peut donner naissance à de l'acide azotique; de là, la présence de cet acide dans les pluies d'orage. L'action des différents corps simples sur l'air est semblable à celle qu'ils exercent sur l'oxygène pur; seulement l'action est beaucoup moins vive et l'azote reste toujours comme résidu.

Actuellement que nous connaissons l'air sous le rapport de sa nature chimique, nous pouvons en étudier les principales fonctions.

Si le charbon, le bois, la houille brûlent dans l'air, c'est parce que ces corps y trouvent de l'oxygène. Dans le langage usuel, *combustion* et fixation d'oxygène expriment le même fait. La combustion, ordinairement accompagnée de chaleur et de lumière, n'est pas liée tellement à ces derniers phénomènes, qu'il n'y ait pas d'incandescence sans combustion; un courant électrique qui traverse deux pôles en charbon suffisamment rapprochés amène ces pôles à l'incandescence sans qu'il y ait oxydation du charbon; un fil de platine, métal que l'oxygène n'attaque pas, s'échauffe jusqu'au blanc lorsqu'il ferme un circuit voltaïque puissant. D'autre part, il peut y avoir combustion, c'est-à-dire oxygénation sans dégagement de lumière; ces sortes de combustions sont dites *combustions lentes*. La composition de l'air et les différences qui distinguent les divers combustibles permettent d'expliquer chimiquement les phénomènes de la combustion avec incandescence et celui de la combustion avec incandescence et flamme.

Supposons un fragment de coke fortement chauffé dans un point de sa masse, ce point se combine avec l'oxygène; la chaleur provenant de cette combinaison se communique au point voisin où elle détermine une nouvelle fixation d'oxygène, laquelle, à son tour, dégage suffisamment de chaleur pour faire brûler un autre point voisin; et ainsi de suite. Si tous les points du coke s'étaient trouvés à la fois à la température ordinaire pour que la combinaison avec l'oxygène fût rendue possible, la combustion aurait eu lieu sur toute la masse. Dans l'oxygène, la combustion devient très-vive; dans l'air, elle est moins active, précisément à cause de l'azote que l'air renferme. Dans une atmosphère confinée, la combustion est plus lente encore, parce que le produit de la combustion du charbon par l'air, l'acide carbonique qui éteint les corps en combustion, ajoute son action retardatrice à celle de l'azote. Pour activer la combustion dans l'air il faut donc enlever ces produits nuisibles. De là, la nécessité d'un tirage rapide qui renouvelle avec de l'air nouveau, c'est-à-dire non encore vicié, le contact des surfaces en ignition.

Dans la combustion avec flamme, les phénomènes sont plus complexes, quoique cependant encore très-simples. Au lieu de prendre du coke, comme nous le faisions tout à l'heure, prenons de la houille et plaçons-la dans une cornue que nous chaufferons au rouge. Cette matière se transforme en coke en dégageant un gaz. Nous avons vu ce que devient le coke quand on le porte à la température convenable pour sa combustion : il brûle avec incandescence. Le gaz, dans les mêmes conditions, s'enflamme et présente une masse lumineuse. La houille, dans ces mêmes conditions, devient incandescente et flambante. La flamme n'est donc qu'un gaz en incandescence. L'expérience prouve qu'aucun corps ne brûle avec flamme s'il ne contient pas de principe *combustible* qui puisse se gazéifier. Le bois brûle avec flamme, parce qu'une partie de ses principes combustibles séparés par la chaleur s'échappe sous forme gazeuse. La houille brûle avec plus ou moins de flamme, suivant qu'elle abandonne à la distillation plus ou moins d'éléments volatils.

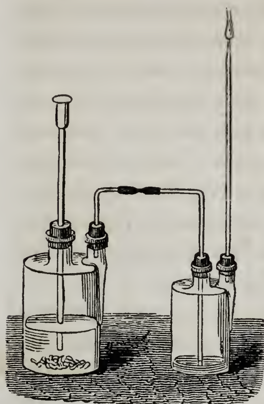
Toutes les flammes ne se ressemblent pas; les unes sont très-vives et lumineuses, les autres sont pâles et blafardes. La flamme d'une lampe à alcool donne peu de clarté; la flamme d'une bougie

est comparativement plus lumineuse. Voyons s'il est possible d'expliquer ces différences. Lorsque la mèche d'une lampe à alcool est allumée, c'est la vapeur de l'alcool qui donne la flamme ; cette flamme est évidemment composée de deux parties distinctes, l'une intérieure, l'autre extérieure : plonge-t-on dans la première l'extrémité d'un fil mince de platine, il reste obscur ; le plonge-t-on, au contraire, dans la partie extérieure, il devient rouge-blanc. La partie centrale et la partie extérieure sont à des états d'incandescence bien différents. La combustion de la vapeur d'alcool ne peut se faire qu'au contact de l'air ambiant ; l'intérieur de la flamme n'est occupé que par de la vapeur d'alcool chaude ; l'enveloppe extérieure est le lieu réel de la combustion de cette vapeur, qui se transforme en acide carbonique et vapeur d'eau.

Dans la flamme d'une bougie, la cire, qui à l'état de fusion baigne la mèche, se décompose en produits qui ne brûlent pas simultanément. Ces produits, carbures d'hydrogène de différentes natures, enveloppés par l'oxygène atmosphérique, s'enflamment, et par leur combustion ils entretiennent et élèvent même la température. Le milieu paraît peu lumineux ; il est entouré d'une enveloppe brillante, chaude elle-même, séparée de l'atmosphère par une seconde enveloppe moins lumineuse et qui possède cependant une chaleur très-intense. Au premier moment de la combustion le cône gazeux, formé de carbures d'hydrogène, se trouve porté au milieu de l'air à une haute température. L'oxygène atmosphérique qui entoure ce cône agit sur sa surface et produit une forte chaleur ; celle-ci se propage dans la partie centrale, mais ne peut déterminer qu'une combustion incomplète, puisque l'oxygène est arrêté par l'enveloppe extérieure. De cette combustion incomplète résulte un dépôt de charbon qui ne brûle pas, car l'hydrogène se combine de préférence avec l'oxygène. Le carbone non brûlé, solide, devient incandescent et ne brûle à son tour que lorsqu'il arrive dans l'enveloppe extérieure, qui n'est plus lumineuse. L'incandescence provient donc de la présence dans la flamme des particules de charbon non brûlé, mais incandescent. Voulez-vous acquérir la preuve qu'il existe au milieu de cette flamme du charbon à l'état isolé, plongez au centre une plaque de platine, retirez-la promptement, elle sera recouverte de noir de fumée, de charbon très-divisé. Voulez-vous acquérir la preuve que c'est bien ce charbon

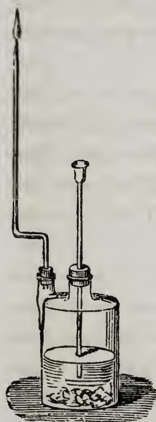
incandescent qui donne à la flamme sa lumière et sa clarté, dégagez un courant d'hydrogène pur qui donne, quand on le brûle, une flamme très-pâle; faites-le dégager avant de l'enflammer dans une couche faible de carbures d'hydrogène liquide, comme l'indique la *fig.* 10: il deviendra éclairant. Le charbon n'est pas le seul corps capable de rendre lumineuse une flamme blafarde. Projetons un jet d'hydrogène enflammé sur un morceau de craie, sur un anneau de platine, immédiatement sa lumière sera des plus vives. Bien plus, suivant la nature solide des substances projetées dans une flamme, celle-ci prend des couleurs diverses. Elle est verte avec l'acide borique, rouge avec la strontiane et la lithine, bleue avec l'oxyde de cuivre, jaune avec la soude, violette avec la potasse.

Fig. 10.



Ces colorations sont rendues manifestes de la façon la plus simple, avec l'appareil *fig.* 10, en supprimant la couche de carbure d'hydrogène, ou mieux avec l'appareil *fig.* 11, dans le jet d'hydrogène qu'on enflamme en y plongeant le bout d'un fil de platine qu'on a trempé dans la dissolution des matières que nous venons d'indiquer.

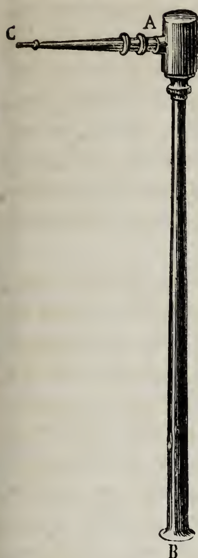
Fig. 11.



Les diverses parties de la flamme, qu'elle soit produite par une lampe à alcool ou qu'elle provienne d'une bougie, n'offrent pas la même température. Nous avons dit pourquoi ces différences; elles tiennent à la nature des phénomènes qui s'y passent; ces théories permettent d'expliquer l'usage et l'emploi du chalumeau dont se servent les minéralogistes. Le chalumeau (*fig.* 12) se compose d'un tube de laiton élargi et recourbé, présentant en A un renflement qui sert à retenir l'eau qui peut s'échapper de la bouche; ce tube est terminé par une pointe en platine C qu'on plonge dans la flamme, l'extrémité B est en ivoire, et sert à lancer par insufflation l'air qui active la combustion de

a flamme. Cet instrument n'a pas seulement pour but d'obtenir par un courant d'air forcé une combustion très-active; il permet de réaliser promptement, et en petit, des réactions de réduction et d'oxydation caractéristiques pour certains corps; il permet encore de rendre très-sensibles les phénomènes de coloration des flammes en donnant à l'extrémité du dard lumineux un point à peine coloré. Dans l'enveloppe brillante, nous l'avons vu, l'hydrogène et le charbon dominent; l'oxygène fait défaut: c'est là qu'il faut placer les corps qu'on veut rougir et non oxyder; c'est là le lieu de la *flamme réductrice*. Dans la partie externe et pâle l'oxygène afflue; il se trouve en grand excès: c'est là le lieu de la *flamme oxydante* et de la température la plus élevée. Ces distinctions sont essentielles à connaître pour faire un emploi convenable du chalumeau, qui donne des moyens faciles et simples de distinguer promptement et par la voie sèche un grand nombre de composés minéraux.

Fig. 12.



Les notions qui précèdent, et sur lesquelles nous reviendrons dans une Leçon spéciale, sont très-importantes pour la fabrication des poteries; elles expliquent les phénomènes qui accompagnent la cuisson des poteries et la conduite des fours; elles dominent la grande question du meilleur emploi des combustibles, question du plus vif intérêt.

Combinaisons de l'azote avec l'oxygène. — L'azote forme avec l'oxygène cinq combinaisons définies; celles-ci renferment pour une même quantité d'azote des quantités d'oxygène qui sont entre elles comme la série des nombres naturels 1, 2, 3, 4, 5. Leur composition est exprimée par les formules suivantes :

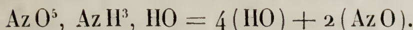
Protoxyde d'azote...........	Az O,
Bioxyde d'azote.............	AzO^2,
Acide azoteux..............	AzO^3,
Acide hypoazotique..........	AzO^4,
Acide azotique..............	AzO^5.

La plus importante de ces combinaisons est la dernière ; c'est l'un des dissolvants les plus énergiques que la chimie connaisse; c'est l'un des acides les plus employés dans les laboratoires industriels. A tous ces titres, il demande à être connu. Les autres composés de l'azote se forment, par suite de la décomposition de l'acide azotique, dans des circonstances données qui se présentent souvent dans la pratique; il est bon de les connaître. Nous pensons toutefois nous borner à donner, avec leur composition, leurs principaux caractères; nous n'entrerons dans quelques développements qu'à propos de l'acide azotique, dont il convient d'apprécier toutes les propriétés.

Protoxyde d'azote. — Lorsqu'on traite par l'acide azotique certains métaux, tels que le fer, le zinc, il se forme de l'azotate de fer ou de zinc, en même temps qu'il se dégage un mélange de protoxyde et de bioxyde d'azote. La limaille de fer humide absorbe une partie de l'oxygène du bioxyde, qu'il ramène à l'état de protoxyde; en sorte qu'en mettant le mélange en contact avec de la limaille de fer humide, on a le proxyde d'azote pur. Le protoxyde d'azote est un gaz incolore et inodore, qui possède une saveur légèrement sucrée; sa densité est égale à 1,527. Un litre de ce gaz pèse $1^{gr},976$; il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau, qui en dissout environ les 0,80 de son volume. Son équivalent, rapporté à celui de l'hydrogène, est $22 (8 + 14)$. Le carbone, l'hydrogène, le soufre, le phosphore, se comportent avec ce gaz comme avec l'oxygène, et les phénomènes se présentent avec une beaucoup plus grande énergie que dans l'air atmosphérique, si la température à laquelle la réaction a lieu est assez élevée pour permettre la décomposition du protoxyde d'azote. Gazeux à la température ordinaire, il se liquéfie à 0 degré sous une pression de 30 atmosphères. Trois cents litres de gaz donnent 400 grammes de protoxyde liquide; sous cet état, il est très-mobile et transparent. Évaporé dans le vide, il prend l'état solide sous forme de cristaux transparents qui bouillent à — 88 degrés. Il produit un froid tel, qu'à son contact l'eau, le mercure, les acides azotique et sulfurique se congèlent instantanément; l'alcool devient visqueux.

L'azotate d'ammoniaque sous l'influence de la chaleur se dédouble, suivant la formule suivante, en eau et protoxyde d'azote

sans résidu :



$$AzO^5,\ AzH^3,\ HO = 4(HO) + 2(AzO).$$

Bioxyde d'azote. — Le bioxyde d'azote qui accompagne le gaz protoxyde d'azote dans la réaction de l'acide azotique sur le fer ou le zinc est un gaz incolore, d'une densité égale à 1,039. Un litre de ce gaz pèse $1^{gr},344$. Le poids de son équivalent, rapporté à celui de l'hydrogène, est 30 (14 + 16); l'eau en dissout les 0,05 de son volume. L'air et l'oxygène le transforment immédiatement en vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique; il est sans action sur la teinture de tournesol. Les sels de protoxyde de fer absorbent le bioxyde d'azote et se colorent en brun; cette propriété permet de séparer le protoxyde et le bioxyde d'azote qui se produisent simultanément dans beaucoup de réactions.

Pour obtenir le bioxyde d'azote en grande quantité, on remplace le fer et le zinc par le cuivre; pour le préparer à l'état de pureté, on se sert de mercure ou d'argent. On emploie l'acide azotique étendu. La réaction s'explique au moyen de la formule suivante :



$$4(AzO^5,\ HO) + 3Cu = 3(AzO^5,\ CuO) + AzO^2 + 4(HO).$$

Acide azoteux. — L'acide azoteux se forme dans la réaction de l'acide azotique sur un grand nombre de substances organiques, et notamment sur l'amidon; il est toujours mélangé d'acide hypoazotique.

C'est un liquide bouillant vers 0 degré, d'un bleu foncé. On peut le préparer en mêlant à basse température des volumes convenables de bioxyde d'azote et d'oxygène, suivant l'équation



$$AzO^2 + O = AzO^3.$$

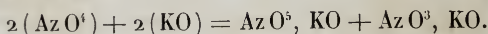
L'acide azoteux, en combinaison avec les bases, est d'une préparation beaucoup plus facile; il suffit de chauffer les azotates de potasse ou de soude; il se dégage de l'oxygène, en même temps qu'il reste de l'azotite alcalin comme résidu :



$$AzO^5,\ NaO = AzO^3,\ NaO + 2O.$$

Acide hypoazotique. — Lorsqu'on traite à l'air libre le fer ou le zinc par l'acide azotique, le mélange de protoxyde d'azote et de bioxyde d'azote qui se dégage se transforme immédiatement en

vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique; on peut donc préparer ce composé par la condensation des produits dans un tube refroidi. L'acide hypoazotique peut affecter les trois états dans des limites de température très-rapprochées. Solide à la température de — 9 degrés, il se présente sous forme d'une masse blanche à texture fibreuse. A 0 degré, c'est un liquide d'un jaune fauve; entre 0 et 22 degrés, le liquide se fonce en couleur jusqu'au moment où il entre en vapeurs d'un rouge brun très-foncé. La densité de la vapeur est 1,72. Il est très-caustique, et donne en présence d'une base un mélange d'azotate et d'azotite, en vertu de la réaction suivante :



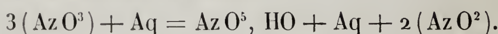
$$2(AzO^4) + 2(KO) = AzO^5, KO + AzO^3, KO.$$

L'eau agit de même, pourvu qu'elle soit en quantité peu considérable :



$$2(AzO^4) + Aq = AzO^5, HO + AzO^3.$$

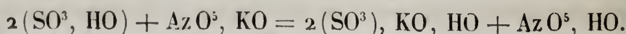
Le liquide offre alors deux couches, l'une bleue formée par l'acide azoteux, l'autre verte formée par un mélange d'acide hypoazotique et d'acide azoteux. Avec un excès d'eau, il n'y a qu'un liquide incolore formé par de l'acide azotique étendu, car l'acide azoteux, au contact de l'eau, se décompose en acide azotique et bioxyde d'azote suivant la formule



$$3(AzO^3) + Aq = AzO^5, HO + Aq + 2(AzO^2).$$

Acide azotique. — L'acide azotique est la combinaison la plus importante de toutes celles que l'azote forme avec l'oxygène. Ces deux gaz s'unissent directement par l'étincelle électrique, lorsqu'ils sont humides ou lorsqu'ils sont à la fois en présence d'une base puissante et de l'eau. Les matières animales en décomposition, au contact des carbonates alcalins dissous à une température de 20 à 30 degrés, forment de l'acide azotique qui se combine aux bases des carbonates. La dessiccation du sol, au sein duquel la réaction se passe, amène à la surface sous forme d'efflorescence les azotates formés.

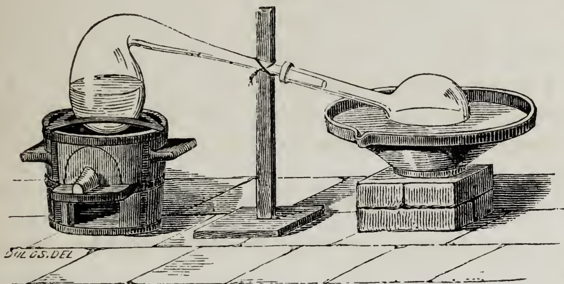
L'acide azotique, qu'on appelle encore *acide nitrique*, se prépare, même en grand, au moyen des azotates que l'on traite par l'acide sulfurique au maximum de concentration. La réaction suivante rend compte de la transformation :



$$2(SO^3, HO) + AzO^5, KO = 2(SO^3), KO, HO + AzO^5, HO.$$

Dans l'industrie, on prend poids égaux d'azotate de potasse et d'acide sulfurique concentré. Dans les laboratoires, on dispose l'appareil comme l'indique la *fig.* 13. L'appareil, tout en verre, permet de suivre l'opération, qui présente des phénomènes de co-

Fig. 13.



loration dont les propriétés de l'acide azotique rendent compte d'une manière exacte.

Au commencement de l'opération, on voit apparaître des vapeurs rutilantes qui cessent, pour reparaître vers la fin de la réaction. Les premières portions d'acide azotique formées se trouvant au contact de l'acide sulfurique en excès et très-avide d'eau, sont décomposées en oxygène et en acide hypoazotique : de là, vapeurs rutilantes. A la fin de la réaction, pour chasser les dernières portions d'acide azotique, on élève assez la température pour décomposer un peu de l'acide azotique formé. Ainsi préparé, l'acide azotique renferme de l'acide hypoazotique et de l'acide sulfurique entraîné mécaniquement; on le distille de nouveau sur de l'azotate de plomb. On rejette les vapeurs qui se condensent au commencement et à la fin de la distillation parce qu'elles sont chargées d'acide hypoazotique.

L'acide azotique du commerce contient, en outre, de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition, par l'acide sulfurique, du chlorure de sodium renfermé dans l'azotate de potasse que produit l'industrie. On l'en purifie par une nouvelle distillation sur des azotates de baryte et d'argent; il se forme des sels insolubles de baryte et d'argent, sulfate et chlorure, qui restent comme résidu.

L'acide azotique pur est liquide, incolore, odorant, tachant la

peau, qu'il colore en jaune. Dans son plus grand état de concentration, sa densité est égale à 1,510; il est solide à — 55 degrés; à 86 degrés, il entre en vapeurs. La chaleur de l'ébullition suffit pour le décomposer en partie. Il se fait de l'acide hypoazotique et de l'oxygène. L'acide qui distille contient équivalents égaux d'acide et d'eau; c'est de l'acide monohydraté. Les dernières portions deviennent plus aqueuses, et la température se fixe vers 123 degrés. Le liquide condensé contient 40 pour 100 d'eau, c'est-à-dire 4 équivalents. L'acide monohydraté est moins fixe que ce dernier hydrate. La chaleur rouge le décompose en oxygène et acide hypoazotique; une température plus élevée le décompose en azote et oxygène. La lumière solaire et la lumière diffuse agissent comme la chaleur sur l'acide monohydraté. Si l'on distille de l'acide azotique très-peu concentré, les premières portions qui passent sont formées d'eau presque pure, et la température s'élève à 123 degrés, où elle reste stationnaire tant qu'il distille de l'acide $AzO^5, 4(HO)$.

L'acide azotique n'est pas décomposé par le chlore, le brome, l'azote; il cède de l'oxygène à l'iode, au soufre, au phosphore, au carbone, à l'arsenic, au bore, au silicium, qui se transforment en acides iodique, phosphorique, carbonique, arsénique, borique et silicique. L'acide sulfureux se change en sulfurique. La plupart des métaux décomposent l'acide azotique, quelques-uns forment des acides insolubles, comme l'étain et l'antimoine; d'autres forment des oxydes qui se combinent pour former des azotates avec l'acide non décomposé; il y a formation des oxydes d'azote, de vapeurs rutilantes quand on opère à l'air libre, et quelquefois dégagement d'azote. L'or et le platine sont sans action sur l'acide azotique. Le cuivre, l'argent, le mercure, le bismuth et l'étain offrent des différences d'action, suivant le degré de concentration et la température à laquelle on opère. Le bioxyde d'azote ou l'azotite de potasse facilitent la dissolution des métaux. Comme c'est avec l'acide azotique qu'on attaque la plupart des métaux pour les transformer en oxydes avant de les faire entrer dans la composition des couleurs, nous pouvons reproduire ici quelques détails utiles que nous emprunterons aux Leçons de Chimie de M. Cahours.

Les acides azotiques, d'une densité de 1,510 à 1,070, n'attaquent pas le cuivre lorsqu'on opère au-dessous de zéro dans un mélange de sel et de glace; à la température ordinaire, la dissolution est

très-vive. Un acide de 1,070 de densité n'attaque pas le cuivre à une température de 20 degrés.

L'azotite de potasse, comme un courant de bioxyde d'azote, rend la dissolution immédiate.

L'argent n'est pas attaqué par les acides d'une concentration inférieure à $AzO^5, 4(HO)$, à la température ordinaire sans mélange d'azotite de potasse. Dans les acides purs et concentrés, il se couvre d'une couche grise ou blanche qui arrête la dissolution.

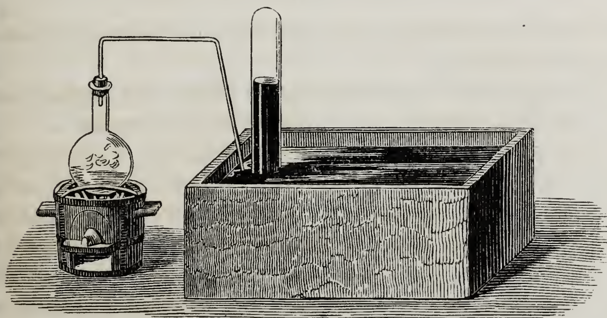
Le mercure ne s'attaque pas par un acide azotique affaibli, à moins qu'il n'y ait intervention de la chaleur ou de bioxyde d'azote.

Le bismuth et l'étain conservent leur brillant métallique dans les acides à 1 et 2 équivalents d'eau; un acide moins concentré les attaque avec une violence extrême.

Le zinc est attaqué par tous les acides affaiblis, malgré le froid produit par un mélange de sel et de glace.

Combinaison de l'azote avec l'hydrogène. — Lorsqu'on chauffe un mélange à poids égaux de chaux vive et de sel ammoniac, il se dégage un gaz d'une odeur particulière qu'on peut recevoir sur le mercure, au moyen de la disposition représentée dans la *fig.* 14.

Fig. 14.



Les formules suivantes rendent compte de la réaction:



$$ClH, AzH^3 + 2(CaO) = AzH^3 + (CaCl + CaO) + HO,$$

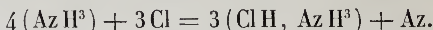


$$ClH, AzH^3 + CaO = AzH^3 + CaCl + HO.$$

Dans la première, il se forme de l'oxychlorure de calcium qui ne retient pas d'ammoniaque. Le gaz est desséché par son passage dans un tube chargé de chaux vive ou de potasse concassée.

Ammoniaque. — A l'état de pureté, l'ammoniaque est un gaz d'une odeur vive et piquante qui provoque les larmes; sa densité est égale à 0,591. Un litre de ce gaz pèse $0^{gr},768$. L'équivalent de l'ammoniaque, rapporté à celui de l'hydrogène, est de 17 (14 + 3). Par le froid ou la pression, on parvient aisément à le liquéfier; sous cet état, c'est un liquide limpide et très-mobile. La chaleur décompose le gaz ammoniac lorsqu'on le porte à des températures suffisamment élevées; une série d'étincelles produisent le même effet. Le volume du gaz a doublé lorsque l'expérience est complète et la décomposition terminée. Impropre à la combustion, l'ammoniaque forme avec l'oxygène de l'azote et de l'eau, lorsqu'on opère à des températures élevées; à la température ordinaire, il n'y a pas d'action. L'ammoniaque, qui ne brûle pas dans l'air, brûle dans une atmosphère d'oxygène par l'intermédiaire d'un corps rouge.

Le chlore gazeux ou dissous, l'iode et le brome décomposent l'ammoniaque en formant de l'azote et des sels ammoniacaux. Pour le chlore, la formule qui suit donne nettement une idée de la réaction :



$$4\,(\mathrm{Az\,H^3}) + 3\,\mathrm{Cl} = 3\,(\mathrm{Cl\,H},\ \mathrm{Az\,H^3}) + \mathrm{Az}.$$

Dans certaines conditions, on obtient avec le chlore et l'iode des composés détonants.

Le soufre forme, à une température élevée, des produits variés, au nombre desquels figure le sulfhydrate d'ammoniaque.

Le charbon absorbe à froid le gaz ammoniac; à la température rouge, il se dégage de l'hydrogène en même temps qu'il se forme du cyanhydrate d'ammoniaque, combinaison neutre formée par la combinaison d'une partie de l'ammoniaque avec un composé réagissant à la manière des acides, et contenant du carbone, de l'azote et de l'hydrogène. Ces éléments, se rencontrant à l'état naissant, s'unissent dans les conditions de l'expérience.

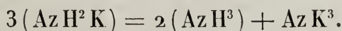
L'azote et l'hydrogène sont sans action sur le gaz ammoniac. Nous aurons peu besoin de connaître, dans le cours de ces Leçons, l'action de l'ammoniaque sur les métaux. Nous nous bornerons donc à citer celle des métaux alcalins qui décomposent l'eau, même à la température ordinaire. Dans une cloche courbe, en le chauffant à la lampe à alcool, le potassium décompose l'ammoniaque avec

dégagement d'hydrogène pur. La formule qui suit rend compte de ce qui se passe dans cette réaction :



$$AzH^3 + K = AzH^2K + H.$$

En élevant la température davantage, on obtient de l'azoture dont la formation est accompagnée d'ammoniaque, en vertu de la réaction suivante :



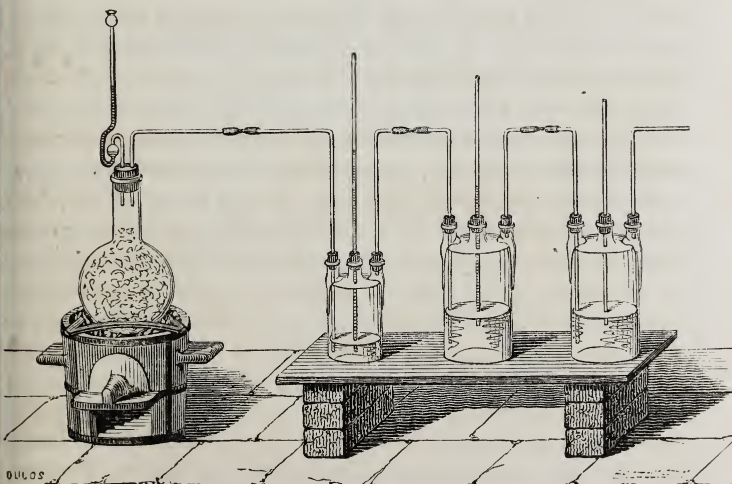
$$3(AzH^2K) = 2(AzH^3) + AzK^3.$$

A des températures plus élevées encore, ces azotures se décomposent en azote et métal comme l'ammoniaque elle-même.

Le fer, le cuivre, le platine, forment avec l'ammoniaque, à des températures assez basses, des azotures qui se détruisent promptement, et laissent le métal qu'une sorte de désagrégation a rendu cassant.

L'ammoniaque, mise en présence des sels, précipite certains oxydes qu'il est dès lors facile de purifier. Dans le contact de l'ammoniaque avec les oxydes de mercure, d'argent, d'or, il s'établit une décomposition sous l'influence de laquelle il se forme des sub-

Fig. 15.



stances de composition mal définies jusqu'à ce jour, qui détonent avec une violence extrême, soit par le choc, soit par l'application

de la chaleur. On fait usage, dans la décoration des poteries, de l'or et de l'argent fulminant; il ne faut manier ces corps qu'avec la plus grande prudence.

L'ammoniaque est très-soluble dans l'eau, qui en dissout de 400 à 450 fois son volume; le gaz se dégage complétement à l'air et par l'application de la chaleur. C'est à l'état liquide qu'on fait usage de ce corps dans les laboratoires. On prépare cette dissolution en mettant en communication avec une série de flacons tubulés l'appareil qui dégage le gaz, ainsi que le démontre la *fig.* 15. Il n'y a d'autre précaution à prendre que de faire plonger jusqu'au fond des flacons les tubes de dégagement du gaz, parce que l'eau saturée d'ammoniaque est plus légère que l'eau distillée.

PHOSPHORE.

Si le phosphore à l'état de liberté n'est pas employé dans l'art de fabriquer les poteries, il n'en est pas de même du composé que l'acide phosphorique forme avec la chaux. L'acide phosphorique est une combinaison du phosphore avec l'oxygène. Le phosphate de chaux est la base de la porcelaine tendre anglaise, et nous ne sommes peut-être pas éloignés de l'époque où les phosphates remplaceront en tout ou en partie le borax introduit dans dans les glaçures des poteries.

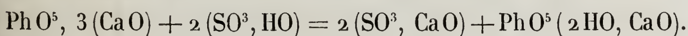
Le phosphore, à l'état de pureté, est solide, limpide, et possède une odeur fortement alliacée; il affecte des couleurs très-variées, blanc, jaunâtre, quelquefois noir, souvent d'un beau rouge violacé. Peu soluble dans l'eau, il l'est davantage dans l'éther; son meilleur dissolvant est le sulfure de carbone, qui l'abandonne cristallisé sous forme de dodécaèdres rhomboïdaux. Sa densité est égale à 1,83; fusible à 44 degrés, il bout à 290 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 4,32; par suite, 1 litre de cette vapeur pèse $5^{gr},586$; son équivalent, celui de l'hydrogène étant 1, est égal à 32. Chauffé au delà de son point de fusion et refroidi subitement, le phosphore est noir. La lumière solaire le colore en rouge; une élévation de température à 240 degrés produit le même effet. Dans cet état, le phosphore ne présente plus que des affinités beaucoup moins énergiques que celles du phosphore ordinaire.

La propriété caractéristique du phosphore est son inflammabilité; à 60 degrés, il s'enflamme dans l'oxygène en produisant une

chaleur considérable et la plus vive lumière. Il y a formation d'acide phosphorique. A l'air humide, le phosphore se transforme en acide phosphoreux, déliquescent et qui se dissout dans la vapeur aqueuse de l'atmosphère qu'il a condensée. A froid et dans l'oxygène pur, à la pression ordinaire, il ne se fait aucune combinaison. La combustion lente du phosphore s'opère de préférence sous une faible pression, ou dans l'air; elle est rendue manifeste par les lueurs que le phosphore dégage dans l'obscurité.

La préparation du phosphore qu'on extrait des os ordinaires nous familiarisera, dès à présent, avec le phosphate de chaux que nous emploierons plus tard; elle peut trouver sa place ici.

A la partie animale que contiennent les os des animaux sont associées des substances minérales composées en grande partie de phosphate basique de chaux et de carbonate calcaire. Incinérée au contact de l'air, la matière organique se brûle et les os sont transformés en une masse de cendres blanches formée de phosphate et de carbonate de chaux. Ces cendres sont écrasées ou broyées, puis traitées par une quantité d'eau telle, qu'on ait une bouillie fort liquide. Pour 3 parties de poudre d'os, on emploie 2 parties d'acide qu'on ajoute à la bouillie en agitant avec précaution. On remet de l'eau si la bouillie s'épaissit, puis on filtre, en ayant soin d'exprimer le résidu pour ne pas perdre de liquide. En négligeant le carbonate de chaux, qui forme du sulfate de chaux et de l'acide carbonique qui se dégage, la formule qui suit rend compte de la réaction :



$$PhO^5, 3(CaO) + 2(SO^3, HO) = 2(SO^3, CaO) + PhO^5(2HO, CaO).$$

Le sulfate de chaux, insoluble, reste sur le filtre, et le liquide contient du phosphate acide de chaux. Évaporé dans une bassine jusqu'à consistance sirupeuse, le phosphate acide de chaux est additionné de poussier de charbon, puis desséché et calciné dans une cornue de grès. On chauffe au rouge vif; le charbon met en liberté le phosphore, qui se vaporise et se condense dans l'eau; il se dégage de l'oxyde de carbone et quelques vapeurs de phosphore qui s'enflamment dans l'air :

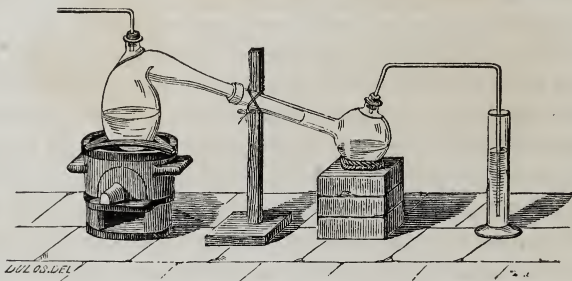


$$5C + 2(PhO^5, CaO) = 5(CO) + (PhO^5, 2CaO) + Ph.$$

Le phosphore brut, mêlé de phosphore rouge et de charbon, est fondu dans un nouet de peau de chamois qu'on agite dans de l'eau chaude à 60 degrés. Aspiré dans un tube qu'on plonge aus-

sitôt dans l'eau froide, il prend, en refroidissant, la forme de bâtons sous laquelle le commerce le désire. Le phosphore du commerce sert à préparer le phosphore dans un plus grand état de pureté; on l'obtient au moyen d'une nouvelle distillation. Il faut de toute nécessité l'exécuter dans un appareil disposé convenablement avec des précautions particulières, en raison de la grande inflammabilité du phosphore. La *fig.* 16 représente une disposition assez simple. La cornue qui sert à distiller le phosphore communique

Fig. 16.



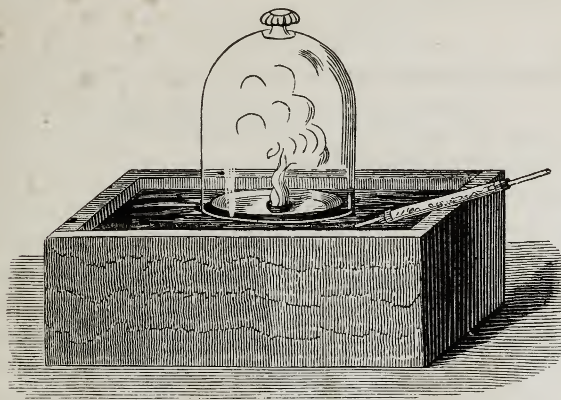
avec un appareil fournissant du gaz hydrogène; la tubulure du récipient dans lequel viennent se condenser les vapeurs de phosphore reçoit un tube recourbé, qui plonge de quelques millimètres dans une éprouvette remplie d'eau. Cette disposition permet d'interrompre toute communication entre l'intérieur de l'appareil et l'atmosphère. On ne chauffe la cornue que lorsque, par un dégagement d'hydrogène suffisamment prolongé, tout l'air de l'appareil est expulsé.

Combinaisons du phosphore avec l'oxygène. — Le phosphore forme avec l'oxygène trois combinaisons acides bien définies et une combinaison neutre.

Acide phosphorique. — Lorsqu'on brûle du phosphore qu'on enflamme dans l'oxygène ou dans l'air sec, il se développe d'abondantes fumées blanches qui se condensent sur les parois de la cloche sous forme de flocons blancs. La *fig.* 17 représente une disposition convenable pour retirer facilement le produit qui s'est formé. Sur une assiette de porcelaine on place une soucoupe qui contient des fragments de chaux vive destinés à dessécher l'air contenu sous une cloche de verre de plusieurs litres. Quand l'air

est sec ,on retire la soucoupe, qu'on remplace par une petite cap-

Fig. 17.



sule dans laquelle est le phosphore qu'on enflamme. Lorsque l'opération est terminée, on enlève le produit formé pour l'enfermer promptement dans une flacon bien sec bouchant à l'émeri.

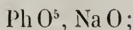
Au lieu d'une cloche, on prend un ballon à quatre tubulures placées dans le prolongement l'une de l'autre, deux à deux et à angle droit; elles se placent deux horizontales, deux verticales. La tubulure supérieure permet de faire tomber de temps en temps dans la capsule qui occupe le centre du ballon le phosphore qui remplace celui que l'air a transformé rapidement en acide phosphorique. Les tubulures horizontales amènent dans l'appareil un courant d'air sec. La tubulure inférieure donne issue au produit formé qu'on reçoit dans un flacon.

L'acide phosphorique ainsi préparé ne contient pas d'eau ; il se combine avec elle, et la chaleur la plus élevée ne peut détruire cette combinaison ; il se volatilise, dans ce cas, sous forme d'acide phosphorique hydraté. Cet acide est très-déliquescent. L'acide phosphorique se combine avec l'eau pour constituer trois hydrates définis qui présentent des propriétés bien remarquables que nous représenterons par les formules

Acide monohydraté ou métaphosphorique .... PhO^5, HO,
Acide phosphoriq. bihydraté ou pyrophosphorique. PhO^5, 2HO,
Acide phosphoriq. trihydraté ou acide phosphoriq. PhO^5, 3HO.

Avec la soude et ces différents hydrates, on peut former des sels bien différents :

1°. Avec le premier acide,



$$PhO^5, NaO;$$

2°. Avec le deuxième acide,



$$PhO^5, 2(NaO); \quad PhO^5, (NaO, HO);$$

3°. Avec le troisième acide,

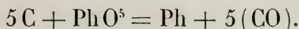


$$PhO^5, 3(NaO); \quad PhO^5(2NaO, HO); \quad PhO^5(NaO, 2HO).$$

Dans ces trois hydrates d'acide phosphorique, l'eau joue donc le rôle d'une véritable base susceptible d'être remplacée en tout ou partiellement par une base minérale; l'acide phosphorique anhydre, mis en contact avec l'eau, s'échauffe et se transforme en PhO^5, HO. A la longue, avec un excès d'eau, ce composé fixe un nouvel équivalent d'eau et devient PhO^5, 2(HO). Ce dernier composé peut à son tour absorber et fixer encore un nouvel équivalent d'eau pour devenir PhO^5, 3(HO), qui persiste indéfiniment. Les trois hydrates d'acide phosphorique ont des propriétés bien différentes. L'acide monohydraté précipite l'albumine, les deux autres la dissolvent. Avec le sel d'argent, l'acide trihydraté précipite en jaune, les deux autres en blanc; avec le chlorure du barium, l'acide monohydraté précipite en blanc, les deux autres ne précipitent pas. De ces trois composés du phosphore, l'acide métaphosphorique est celui qui intéresse le plus le potier. Il se forme par le contact de l'eau avec l'acide anhydre ; si l'on chauffe au rouge dans une capsule de platine la dissolution acide, l'excès d'eau se dégage, et l'on obtient finalement une masse vitreuse : c'est PhO^5, HO à l'état de pureté. La chaleur ramène à cet état les deux autres hydrates. La calcination du phosphate d'ammoniaque fournit encore le même résidu d'acide métaphosphorique.

La saveur de l'acide métaphosphorique est forte et caustique ; il rougit la teinture de tournesol. Il est très-soluble dans l'eau, qui prend l'apparence sirupeuse quand la dissolution est concentrée; il est fusible et se laisse étirer en fils comme le verre en fusion pâteuse. La chaleur ne le décompose pas : quand on le mélange avec du charbon, il se volatilise avant de se décomposer ; mais si sa vapeur rencontre du charbon incandescent, il y a dé-

composition : l'oxyde de carbone se dégage en même temps que le phosphore distille :



$$5C + PhO^5 = Ph + 5(CO).$$

Sous l'influence d'une température élevée, l'hydrogène décompose aussi l'acide phosphorique.

Comme l'acide métaphosphorique ne se volatilise qu'à des températures très-élevées, qu'il est fusible et que son affinité pour les bases est considérable, il chasse de leur combinaison tous les acides volatils à des températures inférieures au rouge ; il entre en combinaison dans plusieurs corps de pâte et dans plusieurs glaçures. Son emploi, peu répandu dans ce moment pour ce dernier usage, prendra certainement plus de développement.

On rencontre dans la nature un assez grand nombre de phosphates : les phosphates de chaux, de fer, de manganèse, de magnésie, de soude et de potasse. Le règne animal et le règne végétal fournissent en assez grande abondance les phosphates calcaire et magnésien.

L'équivalent de l'acide métaphosphorique, comparativement à celui de l'hydrogène, s'élève à 81 (32 + 40 + 9).

Acide phosphoreux. — Lorsque au lieu du brûler le phosphore vivement dans l'air, on opère par une combustion lente, il se transforme en acide phosphoreux, bien différent de l'acide phosphorique.

Acide hypophosphoreux. — Si l'on fait bouillir enfin du phosphore avec de la potasse, de la soude, de la baryte, etc., on obtient un composé acide qui se combine avec la base.

L'étude de ces deux acides ne nous offrant pas assez d'intérêt pour entrer à leur sujet dans de plus grands détails, nous terminerons en ajoutant qu'il est probable que l'oxyde rouge de phosphore, mal défini, n'est que du phosphore pur sous la modification rouge dont nous avons parlé plus haut. Il ne saurait entrer dans notre cadre de tracer les propriétés des combinaisons solides, liquides ou gazeuses que le phosphore peut former avec l'hydrogène. Nous passons tout de suite à l'examen des propriétés d'un corps que ses propriétés générales rapprochent du phosphore, quoique quelques-uns de ses caractères extérieurs permettent de le confondre avec les métaux : je veux parler de l'arsenic.

ARSENIC.

L'arsenic à l'état de pureté, solide et d'un gris d'acier, possède l'éclat métallique. L'air l'oxyde promptement, et sa densité varie de 5,7 à 5,8. Le poids de son équivalent, si nous le rapportons à celui de l'hydrogène, est égal à 76. Inodore et insipide par lui-même, non vénéneux à l'état libre, il devient, par les plus légères circonstances d'oxydation, odorant, à saveur acide, vénéneux, volatil sans décomposition; il n'entre pas en fusion avant de se vaporiser; il faut pour le liquéfier une forte pression. Les vapeurs arsenicales sont incolores. Lorsqu'on projette sur un charbon incandescent, soit de l'arsenic, soit de l'acide arsénieux, l'odeur alliacée que dégagent les vapeurs est tout à fait caractéristique; sur une brique rouge, ou dégagées dans un gaz inerte, il n'y a pas la moindre odeur. La densité de la vapeur d'arsenic est égale à 10,37; un litre de cette vapeur pèse, par conséquent, $13^{gr},408$.

L'arsenic, chauffé dans l'oxygène, y brûle avec une flamme d'un bleu pâle en se transformant en acide arsénieux.

Lorsqu'on projette de l'arsenic en poudre dans un flacon de chlore, il se forme, avec dégagement de lumière et de chaleur, un liquide limpide qui constitue le chlorure d'arsenic.

L'hydrogène et l'azote n'exercent pas d'action sur l'arsenic; mais le brome, l'iode, le soufre se combinent directement avec ce corps pour former des bromures, iodures, sulfures, etc.

Combinaisons de l'arsenic avec l'oxygène. — L'oxygène forme avec l'arsenic deux combinaisons qui correspondent aux acides phosphoreux et phosphorique; leur composition est représentée par les formules

Acide arsénieux.......... AsO^3,
Acide arsénique.......... AsO^5.

Acide arsénieux. — L'acide arsénieux, mélangé dans les verres, permet de les dépouiller des bulles qu'ils renferment avant l'affinage. Il donne, à plus forte dose, des verres et cristaux opaques en se transformant sous l'influence des bases en acide arsénique. C'est un produit accidentel de la préparation des oxydes de cobalt et de nickel. Les arséniosulfures de ces métaux sont des produits naturels, ils sont grillés; l'acide sulfureux, gazeux à la température ordinaire, se dégage, et les vapeurs d'acide arsénieux se con-

lensent sous forme d'une poussière grisâtre. Une nouvelle sublimation permet de recueillir l'acide plus pur qui circule dans le commerce sous le nom d'*arsenic* ou de *mort aux rats*. L'arsenic blanc affecte deux formes parfaitement distinctes. Tantôt il est transparent, à cassure vitreuse : c'est l'acide *vitreux ;* tantôt il est opaque, d'une apparence analogue à celle de la porcelaine : c'est l'*acide porcelanique*. Ces deux acides ont la même composition ; l'acide opaque devient vitreux par une ébullition prolongée. L'acide vitreux devient opaque sous l'influence de l'eau et d'une basse température.

Acide arsénique. — L'acide arsénique diffère de l'acide arsénieux par 2 équivalents d'oxygène. On l'obtient en traitant l'acide arsénieux par l'acide azotique et mieux par l'eau régale ; on évapore à siccité pour chasser les acides azotique et chlorhydrique. L'acide, ainsi transformé, est une masse blanche plus soluble que l'acide arsénieux, plus acide, et qui donne des cristaux d'un hydrate bien défini, quand on évapore avec précaution sa dissolution aqueuse. La chaleur le décompose en acide arsénieux, qui se volatilise, et en oxygène, qui se dégage. La composition de l'acide arsénique se déduit facilement de l'augmentation de poids que prend une quantité déterminée d'acide arsénieux. La composition de ce dernier acide se déduit de l'augmentation que présente un poids connu d'arsenic brûlé dans un excès d'oxygène. L'équivalent du premier acide est 100 (76 + 24), celui de l'acide arsénieux 116 (76 + 40).

L'étude des combinaisons de l'arsenic avec l'hydrogène ne saurait trouver place ici.

SOUFRE.

Le soufre n'est pas employé directement dans la céramique proprement dite ; mais à l'état de combinaison, il fait partie d'un grand nombre de substances qu'il importe de connaître. En combinaison avec l'oxygène, il constitue l'acide sulfurique d'un usage si fréquent dans les laboratoires pour transformer les métaux en oxydes précipités ; il entre dans la composition de l'hydrogène sulfuré, gaz d'une si grande utilité, dont on a tant besoin dans l'analyse minérale. Nous verrons enfin le soufre en nature employé pour donner des huiles sulfurées, seules capables, dans nos connaissances actuelles, d'abandonner l'or sous forme métallique et brillante. Ces considérations nous engagent à présenter ici les

principaux caractères du soufre et de ses combinaisons les plus importantes.

Le soufre est solide, jaune-citron, insipide, inodore, très-friable, à cassure luisante, mauvais conducteur du calorique et de l'électricité. Lorsqu'on le frotte, il dégage de l'électricité négative. Lorsqu'on l'échauffe, ou qu'on le serre dans la main, il craque et souvent se rompt. Sa pesanteur spécifique est à peu près égale à 2. Le soufre manifeste sous l'influence de la chaleur des phénomènes remarquables. Vers 112 degrés, il fond en donnant un liquide limpide coulant avec la fluidité d'une huile grasse; vers 160 degrés, il commence à s'épaissir, et vers 250 degrés, il est tellement épais, qu'on ne peut le couler; à des températures plus élevées, il devient fluide et d'un rouge brun; vers 440 degrés, il bout et se volatilise. Les vapeurs refroidies constituent la fleur de soufre. Le soufre fluide coulant, refroidi subitement, devient friable et cassant; il se présente avec tous les caractères que nous lui connaissons. Si la même expérience se fait avec le soufre visqueux, ce corps se refroidit et se transforme en une substance brune élastique qu'on peut étirer comme le verre; avec le temps, il reprend ses caractères primitifs et devient jaune et cassant. La densité de la vapeur de soufre est très-considérable; l'expérience a démontré qu'elle était égale à 6,6.

Si, lorsqu'on fait fondre du soufre, on l'abandonne à lui-même pour qu'il refroidisse lentement, puis qu'on crève la croûte qui s'est formée pour en faire sortir les parties encore liquides, on trouve le fond du vase tapissé d'une foule d'aiguilles jaunâtres dont la forme est celle de prismes obliques à base rhombe. Le soufre, que la nature présente à l'état cristallisé, affecte la forme d'octaèdres à base rhombe, incompatible avec celle des prismes. Le soufre est donc dimorphe, c'est-à-dire qu'il peut donner des cristaux appartenant à deux systèmes différents.

C'est encore sous forme d'octaèdres à base rhombe que cristallise le soufre qui se dépose graduellement par une évaporation spontanée d'une dissolution de soufre dans le sulfure de carbone ou tout autre dissolvant.

Insoluble dans l'eau, le soufre se dissout en très-faible proportion dans l'alcool; l'éther bouillant en dissout un peu plus, les huiles volatiles le dissolvent mieux encore. Nous verrons com-

ment, dans la décoration, on tire parti de cette solubilité. A froid, l'oxygène n'exerce aucune action sur le soufre ; mais si l'on plonge un morceau de soufre présentant un point en ignition dans un vase plein d'oxygène, celui-ci s'y combine aussitôt avec une flamme bleuâtre pour former de l'acide sulfureux, seule combinaison que ces deux corps puissent directement produire. Cette réaction est même celle qui caractérise le mieux le soufre en raison de l'odeur particulière de l'acide sulfureux; elle se produit également dans l'air atmosphérique.

Le soufre s'unit aussi directement à l'hydrogène, mais la combinaison se fait avec difficulté. De là, nécessité d'employer des voies détournées, toutes les fois qu'on veut produire l'hydrogène sulfuré. Le charbon, chauffé dans la vapeur de soufre, disparaît et se transforme en sulfure de carbone. Le soufre s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode ; il se combine avec le phosphore, et, suivant les proportions respectives des corps en présence, on obtient trois composés sulfurés correspondant aux acides hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique. L'équivalent du soufre est égal à 16, en supposant égal à l'unité l'équivalent de l'hydrogène.

Le soufre est très-répandu dans la nature, tantôt libre et tantôt combiné; libre, il existe aux environs des volcans : une sublimation suffit pour le purifier. En combinaison, il forme les sulfures, les sulfates, plusieurs substances végétales et animales; on s'en sert pour faire les allumettes, la poudre à canon, l'acide sulfurique, l'acide sulfureux, les sulfures et sulfates métalliques. Nous avons dit, en commençant, les usages particuliers que le potier peut en faire dans les diverses pratiques qui lui sont familières.

Combinaisons du soufre avec l'oxygène. — Peu de substances donnent avec l'oxygène autant d'acides que le soufre. On en connaît sept aujourd'hui; ce sont les suivants :

Acide hyposulfureux	S^2O^2	équivalent =	48
Acide hyposulfurique trisulfuré....	S^5O^5	»	120
Acide hyposulfurique bisulfuré.....	S^4O^5	»	104
Acide hyposulfurique monosulfuré..	S^3O^5	»	88
Acide sulfureux.................	$S\ O^2$	»	32
Acide hyposulfurique.............	S^2O^5	»	72
Acide sulfurique.................	SO^3	»	40

Nous n'aurons à nous occuper que des acides sulfureux et sulfurique.

Acide sulfureux. — Nous avons dit que le soufre brûlant à l'air se transforme en acide sulfureux ; c'est un corps gazeux, incolore, d'une odeur piquante et suffocante bien connue, provoquant la toux. Acide, il fait passer au rouge la teinture de tournesol et la décolore ensuite. Sa densité est égale à 2,234. Un litre de gaz pèse $2^{gr},885$; son équivalent est égal à 32(16 + 16), celui de l'hydrogène étant pris pour unité.

Sous la pression ordinaire de l'atmosphère, le gaz sulfureux se liquéfie par un froid de — 10 à — 12 degrés, il forme alors un liquide incolore, très-mobile, d'une densité égale à 1,42 ; très-volatil, il détermine, en reprenant l'état gazeux, un froid capable de produire dans le vide, en présence de matières alcalines pouvant absorber l'acide sulfureux, un abaissement de température de — 68 degrés. A — 76 degrés, l'acide sulfureux se solidifie.

L'eau dissout environ cinquante fois son volume d'acide sulfureux ; mais la dissolution ne peut être conservée sans altération, il se forme de l'acide sulfurique.

Une chaleur très-intense ne décompose pas l'acide sulfureux. L'oxygène et l'air, soit à chaud, soit à froid, n'exercent aucune action sur cet acide, lorsqu'ils sont secs ; mais s'ils sont humides, il y a formation d'acide sulfurique. Les deux gaz secs se combinent encore en présence de la mousse de platine pour former de l'acide sulfurique anhydre.

L'hydrogène n'agit pas à froid sur l'acide sulfureux, au rouge il y a dépôt de soufre et formation d'eau.

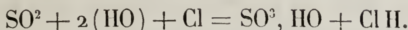
Le carbone au rouge forme du sulfure de carbone et de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique, suivant la température de l'expérience.

Le chlore et l'acide sulfureux n'agissent point l'un sur l'autre, soit dans l'obscurité, soit à la lumière diffuse : sous l'influence de la lumière solaire, les deux gaz se combinent et se transforment en un liquide acide d'une odeur suffocante ; c'est l'acide chlorosulfurique qui correspond à l'acide sulfurique, dont 1 équivalent d'oxygène aurait été remplacé par 1 équivalent de chlore. L'eau décompose ce corps en acides chlorhydrique et sulfurique :



$$SO^2Cl + 2(HO) = SO^3, HO + ClH.$$

Le chlore donne immédiatement ce résultat en agissant sur la dissolution d'acide sulfureux :



$$SO^2 + 2(HO) + Cl = SO^3, HO + Cl H.$$

Les métaux, à la température ordinaire, détruisent l'acide sulfureux dans les mêmes conditions ; c'est ce qui arrive avec le potassium et le sodium. D'autres, facilement oxydables, ne le décomposent qu'à chaud : tels sont le fer, le zinc, etc. Il y a, dans tous les cas, formation d'oxydes et de sulfures. Nous terminerons en indiquant la préparation de l'acide sulfureux, qu'on peut avoir besoin de préparer dans quelques circonstances.

Par son contact avec l'oxygène de l'air, le soufre se transforme en gaz acide sulfureux. Ce procédé, qu'on emploie dans l'industrie, lorsqu'il s'agit de dégager des quantités considérables d'acide sulfureux, n'est pas celui dont on se sert dans les laboratoires.

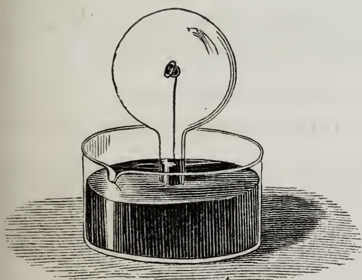
Si l'on chauffe un mélange de 1 partie de soufre et de 5 parties de peroxyde de manganèse, l'oxygène mis en liberté se combine avec le soufre pour le brûler :



$$2S + Mn O^2 = SO^2 + Mn S.$$

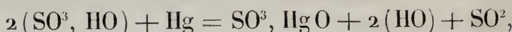
Si dans un flacon d'oxygène on place un fragment de soufre qu'on enflamme avec un miroir ardent, il disparaît complétement, et il n'y a pas de changement de volume. La *fig.* 18 représente comment l'expérience est disposée. On conclut de là que l'acide sulfureux renferme un volume d'oxygène égal au sien. La condensation est donc exactement égale au volume de la vapeur de soufre.

Fig 18.

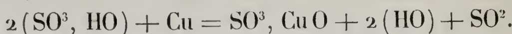


Au lieu d'oxyder le soufre, il est plus convenable de désoxygéner l'acide sulfurique. Sous l'influence de la chaleur, ce composé se dédouble en acide sulfureux d'une part, et oxygène de l'autre. Certains métaux agissent comme la chaleur ; avec le mercure et

le cuivre, on a



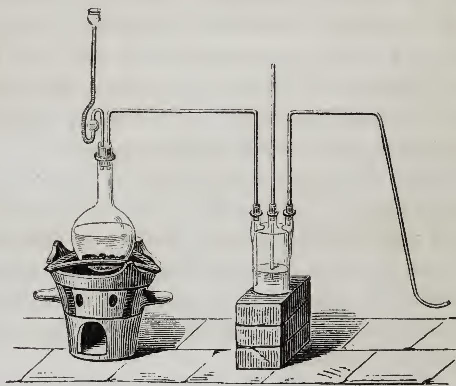
$$2(SO^3, HO) + Hg = SO^3, HgO + 2(HO) + SO^2,$$



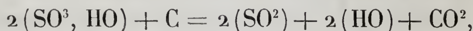
$$2(SO^3, HO) + Cu = SO^3, CuO + 2(HO) + SO^2.$$

Si l'on dispose l'appareil comme l'indique la *fig.* 19, il faut laver

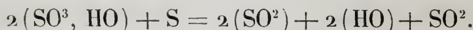
Fig. 19.



le gaz; sans cela, le produit serait souillé d'acide sulfurique entraîné mécaniquement. Il faut éviter l'emploi des métaux qui décomposent l'eau sous l'influence d'un acide, il se produirait de l'hydrogène, qui rendrait impur le gaz acide sulfureux. Le soufre et le charbon peuvent remplacer les métaux dans leur action sur l'acide sulfurique, ainsi qu'il résulte des formules suivantes :



$$2(SO^3, HO) + C = 2(SO^2) + 2(HO) + CO^2,$$



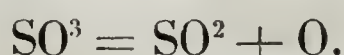
$$2(SO^3, HO) + S = 2(SO^2) + 2(HO) + SO^2.$$

La présence de l'acide carbonique n'a pas d'inconvénient pour la préparation des sulfites, car l'acide sulfureux, beaucoup plus soluble que lui, le chasse de la dissolution et décompose les carbonates qui tendraient à se former.

Acide sulfurique. — La dernière combinaison du soufre et de l'oxygène dont nous ayons à nous occuper, est l'acide sulfurique que nous connaissons déjà par quelques-unes de ses propriétés. L'acide sulfurique peut se présenter sous deux états bien différents; dans l'un il est solide et anhydre, dans l'autre il est liquide

et hydraté. C'est l'acide hydraté qu'il importe surtout de connaître; l'acide fumant ou de Nordhausen est un simple mélange de ces deux acides.

L'acide sulfurique anhydre est solide à la température ordinaire, il est fusible à 25 degrés et bout entre 30 et 35 degrés; sa densité est égale à 1,97. Son avidité pour l'eau fait qu'il répand dans l'air humide d'épaisses fumées incolores. La densité de la vapeur est égale à 2,763. On l'obtient en chauffant doucement l'acide sulfurique de Nordhausen, ou mieux en chauffant convenablement le bisulfate anhydre de soude $2(SO^3)NaO$. A la chaleur incandescente, il se dédouble en oxygène et acide sulfureux, d'après l'équation

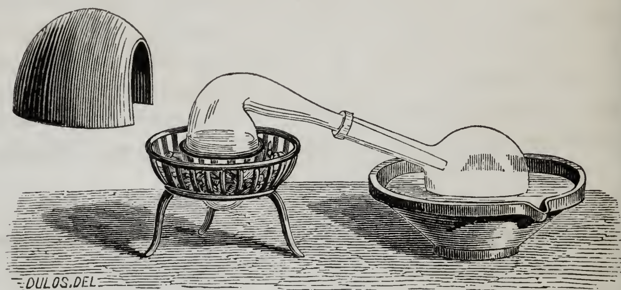


$$SO^3 = SO^2 + O.$$

Son équivalent pèse 40 (16 + 24). L'acide sulfurique anhydre se combine avec l'eau dans des proportions très-variées qui ont des points de congélation définis; mais de toutes ces combinaisons la plus importante est celle qui résulte de l'union d'un équivalent d'acide anhydre et d'un équivalent d'eau. C'est celle qu'on désigne sous le nom d'*acide sulfurique monohydraté*. Liquide, d'une consistance huileuse, il était connu dans le commerce sous le nom d'*huile de vitriol*, parce qu'en même temps qu'il était huileux, il s'obtenait par la distillation des sulfates qui portaient le nom générique de *vitriols*. A 15 degrés, sa densité est égale à 1,85; sous la pression de $0^m,76$, il bout à 325 degrés; à la température ordinaire, même dans le vide, la tension de sa vapeur est nulle; il devient solide à — 35 degrés. En raison de la haute température à laquelle il entre en vapeurs, il chasse de leurs combinaisons salines les acides plus volatils que lui; mais il est déplacé par l'acide phosphorique. C'est l'un des acides les plus énergiques que l'on connaisse; il rougit fortement la teinture de tournesol même étendu de 1000 à 1200 fois son propre volume d'eau. L'acide sulfurique monohydraté est très-avide d'eau. La combinaison de ces deux corps s'opère avec un très-grand dégagement de chaleur; aussi convient-il de ne les mélanger qu'avec la plus grande prudence, en versant l'acide par petites parties au milieu du vase rempli d'eau, en agitant vivement et en laissant refroidir quand la température s'élève. Lorsqu'on abandonne à l'air l'acide monohydraté, il absorbe une certaine quantité d'eau qui se trahit par

une augmentation de poids. Lorsqu'on a besoin d'acide sulfurique normal pour préparer les liqueurs titrées destinées à déterminer la richesse réelle des alcalis, on ramène, par une nouvelle distillation, l'acide dont le degré de concentration se trouve altéré. On opère à l'aide de l'appareil représenté *fig.* 20. On évite par

Fig. 20.



cette disposition les soubresauts qui rendent dangereuse la distillation de l'acide sulfurique; on rejette les premières portions en mettant encore de côté les dernières parties qui passent dans le ballon.

Nous croyons inutile de présenter ici la fabrication de l'acide sulfurique et la théorie de cette préparation; elle s'exerce sur une très-grande échelle et livre directement au commerce l'acide dont il peut avoir besoin. L'acide sulfurique monohydraté est formé de 1 équivalent de soufre, de 1 équivalent d'hydrogène et de 4 équivalents d'oxygène. Son équivalent est donc égal à 49 (16 + 24 + 9). L'oxygène et l'air ne l'altèrent pas.

L'hydrogène, le phosphore, le soufre, le carbone, le décomposent à l'aide d'une chaleur plus ou moins élevée; il en résulte de l'oxygène, qui s'unit au métalloïde, et de l'acide sulfureux; si le métalloïde est en excès, il peut y avoir décomposition de l'acide sulfureux et formation de sulfures.

Les métaux décomposent assez facilement l'acide sulfurique monohydraté, les uns à la température ordinaire, les autres à l'aide de la chaleur : il en résulte des sulfates, dans certains cas de l'acide sulfureux, qui se dégage, dans d'autres de l'hydrogène. Le potassium, le sodium, le zinc, le fer, le manganèse, sont les seuls qui le décomposent à froid.

Combinaison du soufre avec l'hydrogène. — Nous terminerons cette étude des composés du soufre par l'examen des propriétés principales de la combinaison qu'il forme avec l'hydrogène, c'est-à-dire l'acide sulfhydrique ou l'hydrogène sulfuré.

Acide sulfhydrique. — Le soufre et l'hydrogène ne se combinent pas directement, mais il est facile d'obtenir une combinaison définie de ces deux corps correspondant à l'eau, c'est-à-dire au protoxyde d'hydrogène, en traitant certains sulfures métalliques par l'acide sulfurique étendu. En prenant du sulfure de fer, l'hydrogène remplace le fer dans la combinaison, comme l'indique la formule suivante :



$$FeS + SO^3, HO = SO^3, FeO + HS.$$

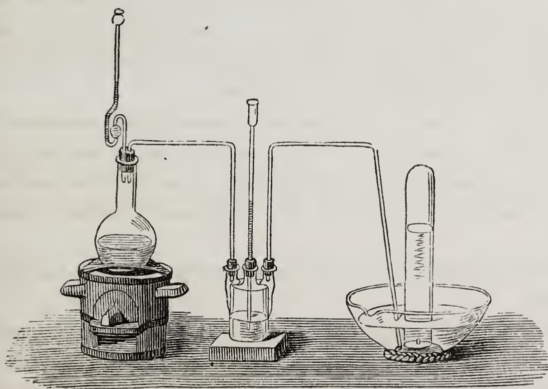
La réaction s'opère à froid. On peut faire usage de l'appareil *fig* 6 ; il est préférable de se servir de sulfure d'antimoine qu'on rencontre en grande abondance dans la nature ; on remplace l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique étendu n'attaquerait pas à froid le sulfure d'antimoine ; il décomposerait à chaud l'acide sulfhydrique. La formule suivante permet d'expliquer ce qui se passe :



$$SbS^3 + 3(ClH) = SbCl^3 + 3(SH).$$

On dispose l'opération dans l'appareil représenté *fig.* 21. On la

Fig. 21.



conduit avec la plus grande lenteur ; en lavant le gaz, on le débar-

rasse d'une plus ou moins grande quantité d'acide chlorhydrique qu'il pourrait entraîner. Les sulfures terreux, qu'on se procure facilement en calcinant les sulfates de chaux ou de baryte avec du charbon, peuvent remplacer le sulfure d'antimoine dans cette préparation.

L'acide sulfhydrique est un gaz fétide, incolore, présentant la saveur et l'odeur des œufs pourris. Sa densité est égale à 1,1912. Un litre de ce gaz pèse, par conséquent, $1^{gr},640$. Le poids de son équivalent est égal à $17(1+16)$, celui de l'hydrogène étant 1. A la température ordinaire, sous la pression de 17 à 18 atmosphères, il se liquéfie. Il se transforme alors en un liquide incolore, très-mobile, d'une densité égale à 10,9; un abaissement de température égal à -80 degrés solidifie le gaz acide sulfhydrique : c'est alors un corps incolore, qui cristallise sous forme de prismes transparents.

La lumière est sans action sur l'acide sulfhydrique, la chaleur rouge le décompose; il en est de même de l'étincelle électrique. Il est impropre à la respiration et très-délétère.

L'oxygène le décompose avec détonation; sous l'influence de la chaleur, il se forme de l'acide sulfureux et de l'eau. Si la combustion ne se fait pas en présence d'oxygène en excès, il y a dépôt de soufre. A la température ordinaire, lorsque les gaz sont secs, il n'y a pas d'action; mais si les gaz sont humides, il y a dépôt de soufre. Dans d'autres circonstances, en présence de matières poreuses, avec l'intervention de l'oxygène ou de l'air qui se comporte dans le même sens, évidemment avec moins d'énergie, il se forme de l'acide sulfurique et de l'eau.

Le chlore, le brome, l'iode décomposent instantanément l'acide sulfhydrique; il se fait, si l'acide est en excès, des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, avec dépôt de soufre; dans le cas contraire, on obtient des chlorure, bromure, iodure de soufre.

Le charbon absorbe à froid l'acide sulfhydrique et le décompose à chaud.

Les métaux décomposent l'acide sulfhydrique, se combinent avec le soufre et mettent l'hydrogène en liberté. Le mercure et l'argent en opèrent à froid la décomposition. C'est à cause de cette raison que les métaux précieux sont les seuls dont on fasse usage

dans la décoration des poteries; car il existe dans l'air des quantités appréciables d'hydrogène sulfuré.

L'eau dissout environ trois fois son volume d'acide sulfhydrique. Cette dissolution est très-employée dans les laboratoires pour l'analyse minérale, en raison des précipités colorés et caractéristiques qu'elle fait naître au sein des principales dissolutions métalliques.

L'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique ne réagissent pas l'un sur l'autre, lorsqu'ils sont absolument secs; mais ils se transforment en soufre et protoxyde d'hydrogène, quand ils sont humides, en vertu de la formule



$$SO^2 + 2(SH) = 3S + 2(HO).$$

L'acide sulfhydrique d'un volume déterminé laisse, quand on le brûle avec un métal, l'étain par exemple, un volume d'hydrogène égal au sien. Le volume de la vapeur de soufre correspond exactement à la condensation. Cette condensation est de $\frac{1}{6}$ de volume.

L'acide sulfhydrique est composé de 1 équivalent d'hydrogène pour 1 équivalent de soufre.

Dans la fabrication des poteries, nous n'aurons pas occasion de citer les autres composés de soufre; nous ne devons donc pas en parler. Cette même considération nous force à ne citer ici que pour mémoire le sélénium et le tellure, dont les principaux caractères se rapprochent évidemment de ceux du soufre.

En effet, les différentes combinaisons que ces corps forment, soit avec l'oxygène, soit avec les autres métalloïdes, peuvent être groupées en séries analogues, et constituent des familles naturelles.

QUATRIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

Chlore; acide hypochloreux; acide chlorique; acide chlorhydrique. — Fluor; acide fluorhydrique. — Bore; acide borique. — Silicium; acide silicique; acide hydrofluosilicique. — Carbone; acide carbonique; oxyde de carbone; hydrogène protocarboné; hydrogène bicarboné.

SUITE DES MÉTALLOIDES.

CHLORE.

L'importance du chlore est considérable dans l'industrie, tant à cause de ses caractères propres qu'on emploie souvent dans les laboratoires, qu'en raison des combinaisons nombreuses dans lesquelles il entre. Nous verrons l'usage fréquent qu'on fait de l'acide chlorhydrique, de l'eau régale, du sel marin, dont on se sert à cause du chlore qu'ils renferment; dans le chlorure de sodium, les éléments autres que le sodium qui s'oxyde disparaissent au feu.

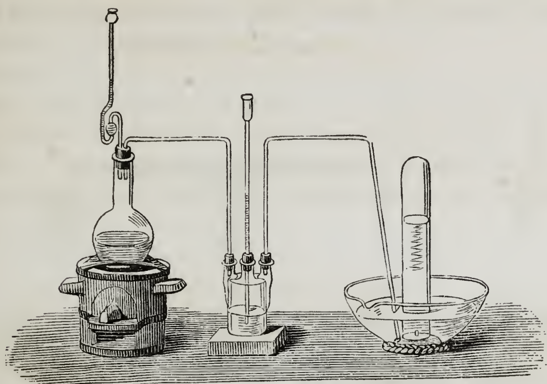
Découvert par Scheele en 1774, le chlore fut d'abord connu sous le nom d'*acide marin déphlogistiqué;* on substitua plus tard à cette dénomination, celle d'*acide muriatique oxygéné*. On l'appela plus tard encore *gaz oxymuriatique*. Lorsqu'on découvrit que c'était un corps simple, on lui donna le nom qu'il porte encore aujourd'hui et qui dérive de χλωρος, verdâtre.

A la température ordinaire, sous la pression normale de l'atmosphère, le chlore est gazeux, verdâtre, d'une forte densité, 2,44; comprimé de manière à ne plus occuper que le cinquième de son volume primitif, il prend l'état liquide, et sous cette forme sa densité devient égale à 1,33.

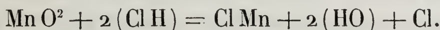
Nous donnerons sa préparation seulement en quelques mots. On dispose dans l'appareil représenté *fig.* 22 une certaine quantité de peroxyde de manganèse pulvérisé, qu'on arrose à diverses reprises avec de l'acide chlorhydrique; on chauffe légèrement; le gaz qui se dégage traverse un flacon laveur qui le dépouille de

l'acide chlorhydrique qu'il peut entraîner, on le recueille sur une cuve contenant de l'eau pure, ou mieux encore de l'eau saturée

Fig 22.



de sel marin pour dissoudre moins de chlore. Lorsque le dégagement qui commence à froid se ralentit, on place sous le ballon quelques charbons incandescents. La formule qui suit peut expliquer la réaction :



$$\mathrm{Mn\,O^2 + 2\,(Cl\,H) = Cl\,Mn + 2\,(HO) + Cl.}$$

Pour obtenir un dégagement plus régulier, on remplace le peroxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique par un mélange de 4 parties de sel marin, 1 partie de bioxyde de manganèse, et 2 parties d'acide sulfurique. La réaction présente alors deux phases qui s'accomplissent simultanément, et que les formules suivantes peuvent faire comprendre ; la première phase se passe entre l'acide sulfurique et le sel marin :



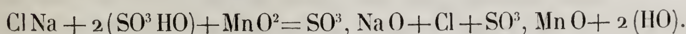
$$\mathrm{Cl\,Na + SO^3,\,HO = SO^3,\,Na\,O + Cl\,H.}$$

Cet acide réagit sur le peroxyde de manganèse, en même temps que l'acide sulfurique détruit le chlorure de manganèse qui se forme :



$$\mathrm{Cl\,Mn + SO^3,\,HO = SO^3,\,Mn\,O + Cl\,H.}$$

La réaction générale serait représentée par la formule

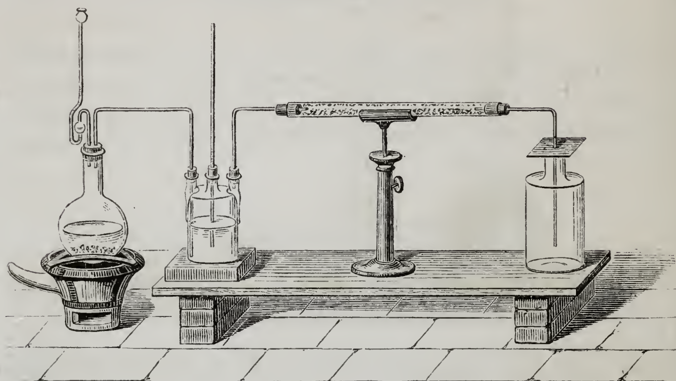


$$\mathrm{Cl\,Na + 2\,(SO^3\,HO) + Mn\,O^2 = SO^3,\,Na\,O + Cl + SO^3,\,Mn\,O + 2\,(HO).}$$

Ce procédé permet d'extraire la totalité du chlore contenu dans le chlorure alcalin.

Lorsqu'on veut avoir le chlore gazeux et sec, on y parvient en le faisant traverser un flacon laveur comme la *fig.* 23 le repré-

Fig. 23.



sente, puis un tube rempli de chlorure de calcium, ou de fragments de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. Le tube qui amène le gaz plonge au fond du flacon sec. Le chlore, en vertu de sa grande densité, chasse graduellement l'air contenu dans le vase; on arrête l'opération quand le flacon présente la teinte caractéristique du chlore.

L'acide carbonique solide mélangé d'éther liquéfie le chlore. Le chlore est délétère; quelques bulles introduites dans les poumons causent une vive oppression, suivie de crachements de sang si la dose était un peu forte.

Le chlore en dissolution se prépare au moyen d'une série de flacons de Woolf, ou dans des bonbonnes remplies d'eau. La dernière communique avec une dissolution alcaline dans le but de condenser les dernières portions du chlore. Un volume d'eau dissout au maximum 3 volumes de chlore et prend une couleur verte assez intense; la solubilité varie du reste avec la température dans des limites très-étendues : car il se dissout à 0 degré $1\frac{1}{2}$ volume, à 10 degrés 3 volumes, à 70 degrés moins de 1 volume.

La dissolution du chlore dans l'eau doit être conservée dans des flacons de verre noir, car elle se décompose sous l'influence de

la lumière solaire en oxygène et acide chlorhydrique. Un courant de chlore qui traverse de l'eau bouillante la décompose de cette manière et très-promptement; on peut recueillir l'oxygène qui se dégage. Cette réaction se produit en raison de la forte affinité de l'hydrogène pour le chlore.

Un corps enflammé peut amener la détonation d'un mélange de chlore et d'hydrogène : il se produit de l'acide chlorhydrique; le même composé se forme avec explosion et rupture des vases qui contiennent le mélange, lorsqu'on l'expose à la radiation solaire. A la lumière diffuse la réaction se produit encore, mais lentement. Dans l'obscurité la plus complète il n'y a pas de combinaison. Un volume d'hydrogène s'unit à son volume de chlore pour donner 2 volumes d'acide chlorhydrique gazeux, sans condensation.

L'affinité du chlore pour l'hydrogène explique l'énergie avec laquelle la dissolution de chlore devient oxydante : l'oxygène est mis en liberté par le fait de la formation de l'acide chlorhydrique, et ce gaz à l'état naissant, dont les affinités sont puissantes, se combine avec les substances en présence; les acides sulfureux, arsénieux, phosphoreux, sont de la sorte transformés en acides sulfurique, arsénique, phosphorique; les sels de protoxyde de fer sont transformés en sels de peroxyde de fer.

L'action que le chlore exerce sur les métaux est très-énergique. Le potassium, l'arsenic, l'antimoine, l'étain, s'enflamment dans ce gaz. Le fer, le cuivre, légèrement chauffés, brûlent avec incandescence. La vapeur de mercure se combine avec dégagement de lumière dans une atmosphère de chlore.

L'équivalent du chlore est égal à 35,4.

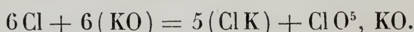
Combinaison du chlore avec l'oxygène. — Le chlore forme avec l'oxygène des combinaisons nombreuses généralement peu stables; on connaît jusqu'à ce jour les acides suivants :

Acide hypochloreux...	ClO,	Acide hypochlorique...	ClO^4,
Acide chloreux........	ClO^3,	Acide chlorique........	ClO^5,
Acide perchlorique..........	ClO^7.		

Nous ne nous occuperons que de la première et de la quatrième, les autres n'offrant aucun interêt industriel au point de vue qui nous occupe. L'acide hypochloreux, en combinaison avec certaines bases, sert de réactif dans la préparation par voie humide des oxydes de

cobalt et de nickel actuellement employés en Angleterre. L'acide chlorique, en combinaison avec la potasse, peut être employé dans certains cas afin d'assurer un dégagement d'oxygène; nous aurons à nous en servir, tout au moins pour les essais de laboratoire.

Acide chlorique. — Lorsqu'on fait passer dans une dissolution concentrée de potasse un courant de chlore, il se produit du chlorure de potassium et du chlorate de potasse. La réaction peut s'exprimer par la formule suivante :

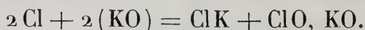


$$6\,Cl + 6\,(KO) = 5\,(Cl\,K) + Cl\,O^5,\ KO.$$

Nous rappellerons que l'un des caractères principaux du sel $Cl\,O^5$, KO est de se dédoubler lorsqu'il est pur en $Cl\,K + 6\,O$. C'est par des lavages à l'eau froide qu'on enlève le chlorure de potassium dont il est souillé, lorsqu'on a fait égoutter les cristaux brillants et nacrés qui se déposent au fond du vase contenant la dissolution alcaline, dans laquelle on fait passer le courant de chlore.

Acide hypochloreux. — Nous n'aurons pas à donner sur l'acide hypochloreux et les hypochlorites plus de détails que nous ne venons d'en donner au sujet de l'acide chlorique et des chlorates.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution étendue de potasse, on obtient, au lieu d'un mélange de chlorure de potassium et de chlorate de potasse, du chlorure de potassium et de l'hypochlorite de potasse. La réaction qui donne naissance à ces produits peut se formuler de la manière suivante :



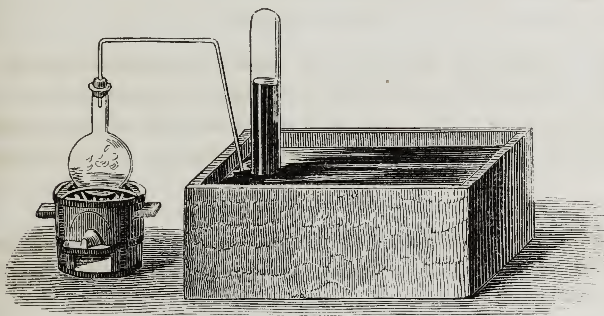
$$2\,Cl + 2\,(KO) = Cl\,K + Cl\,O,\ KO.$$

Cette dissolution jouit de propriétés décolorantes très-prononcées et des qualités de l'eau dite *de Javel*. On peut l'employer comme corps oxydant, à cause de la propriété qu'elle possède d'abandonner du chlore; nous avons vu que ce corps décomposait l'eau, pour former de l'acide chlorhydrique avec dégagement d'oxygène. Nous n'avons aucunement ici à nous occuper des propriétés décolorantes et désinfectantes que ce corps peut présenter à cause du chlore qu'il abandonne si facilement.

Combinaison du chlore avec l'hydrogène. — De toutes les combinaisons du chlore, l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire la combinaison que le chlore forme avec l'hydrogène, est celle qui a, pour l'industrie qui nous occupe, le plus d'importance.

Acide chlorhydrique. — Nous avons vu que cette combinaison se formait par le simple mélange des deux gaz à la lumière diffuse. L'acide consommé pour le besoin des arts se trouve être le résidu de la fabrication du sulfate de soude qui doit être transformé plus tard en soude artificielle. Lorsque dans un appareil semblable à celui représenté dans la *fig.* 24 on traite le sel marin par l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide chlorhydrique en vertu

Fig. 24.



de la réaction suivante :



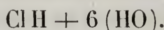
$$SO^3, HO + ClNa = ClH + SO^3, NaO.$$

On recueille ce gaz sur le mercure qu'il n'attaque pas, pour éviter le contact de l'eau dans laquelle cet acide est très-soluble. Préparé de cette façon, séché par son passage à travers un tube rempli de chlorure de calcium, l'acide chlorhydrique est gazeux, incolore et fortement acide, il rougit la teinture de tournesol; d'une odeur piquante, il éteint les corps en combustion, et suffoque promptement lorsqu'on le respire. Sa densité est de 1,247; 1 litre pèse $1^{gr},612$; il répand à l'air d'épaisses fumées blanches par suite de la condensation des vapeurs aqueuses que l'atmosphère renferme; il est très-avide d'eau. L'action d'une pression et d'un froid convenables peut le liquéfier. La chaleur rouge n'en opère pas la décomposition; une série d'étincelles électriques le décomposent partiellement.

L'équivalent de l'acide chlorhydrique est égal à 36,4 (35,4 + 1).

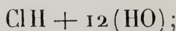
L'eau sous la pression de $0^m,76$ à son maximum de densité

dissout environ 500 fois son volume de gaz acide chlorhydrique. La densité de cette dissolution est de 1,21. La dissolution saturée qui fume à l'air, possède toutes les propriétés de l'acide chlorhydrique gazeux ; elle peut être regardée comme une combinaison définie d'eau et d'acide combinés en proportion définie suivant la formule



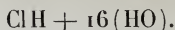
$$ClH + 6(HO).$$

Exposée à l'air, elle perd une grande partie de son gaz et se transforme en un nouvel hydrate de la formule



$$ClH + 12(HO);$$

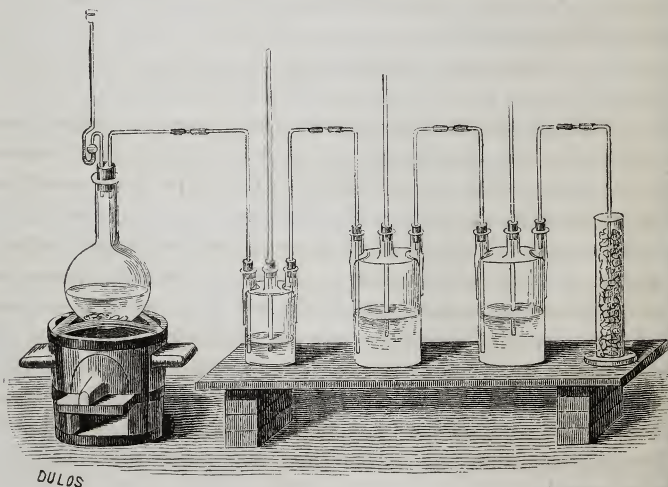
celui-ci, soumis à l'action de la chaleur, abandonne encore une partie d'acide pur ; mais quand la densité du liquide est de 1,11, la température se fixe à 110 degrés, et la distillation sépare un liquide acide dont la composition peut être représentée par la formule



$$ClH + 16(HO).$$

La dissolution d'acide chlorhydrique gazeux se prépare au moyen d'un appareil de Woolf. La *fig.* 25 indique la disposition

Fig 25

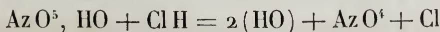


qu'on adopte. Un petit flacon laveur, dit *flacon de lavage*, retient les vapeurs d'acide sulfurique que le gaz pourrait entraîner. On ne

fait plonger que de quelques millimètres dans l'eau des flacons les tubes qui amènent le gaz. L'eau saturée descend au fond du vase. L'acide qu'on trouve dans le commerce n'est jamais pur; il renferme de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux, dont on se débarrasse au moyen du chlorure de barium, qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, après qu'on a fait passer quelques bulles de chlore qui transforment en acide sulfurique l'acide sulfureux. L'acide du commerce est encore souillé de sesquichlorure de fer, qu'on sépare en même temps que le sulfate de baryte dont nous venons de parler et de l'excès du chlorure de barium, au moyen d'une distillation ménagée. On ne recueille que les 0,90 du produit. Dans ces conditions, l'acide chlorhydrique est un liquide parfaitement incolore.

Le bas prix de l'acide chlorhydrique et l'action qu'il exerce sur les métaux, analogue à celle de l'eau sur ces derniers, rendent considérable l'emploi de cet acide dans les arts industriels; les caractères auxquels on peut le reconnaître dépendent de la manière dont il se comporte avec les sels de plomb, de mercure et d'argent: avec les sels de plomb, il se forme un précipité de chlorure de plomb, qu'un grand excès d'eau peut dissoudre; avec les sels d'oxydule de mercure, on obtient un sel insoluble de chlorure de mercure, insoluble dans l'eau, mais que l'eau chlorée peut dissoudre; les sels d'argent donnent naissance à un précipité blanc caillebotté, complétement insoluble dans l'eau pure, dans l'eau chlorée, dans l'eau rendue acide par l'acide nitrique, mais soluble dans l'ammoniaque avec la plus grande facilité, se colorant en brun-violâtre par l'effet de la lumière.

Une des propriétés les plus intéressantes de l'acide chlorhydrique est celle qu'il possède de dissoudre l'or et le platine lorsqu'on le mêle à l'acide azotique. Ni l'acide chlorhydrique ni l'acide azotique purs n'attaquent ces métaux; mais, par leur mélange, ils constituent l'eau régale. En étudiant ce liquide complexe, on remarque qu'il dégage, avec des vapeurs nitreuses, du chlore auquel il doit dès lors son action énergique sur les métaux précieux. C'est à la fois un liquide oxydant et chlorurant. La formule



$$AzO^5,\ HO + ClH = 2(HO) + AzO^4 + Cl$$

explique les réactions que l'eau régale peut produire. Il se forme

en même temps des corps particuliers contenant du chlore, de l'azote et de l'oxygène; nous n'avons pas à les connaître, il nous paraît suffisant de faire comprendre comment agit l'eau régale en contact avec l'or et le platine : il se forme des chlorures d'or et de platine qu'on sépare par l'évaporation des produits volatils qui se sont formés simultanément.

Ni les arts céramiques proprement dits, ni les sciences qui s'y rattachent, ne tirent aucun parti des composés que le chlore forme avec le soufre, le phosphore, etc.; nous n'avons donc pas à les étudier : nous ferons la même observation pour le brome et les combinaisons qu'il forme avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, etc.; pour l'iode et les composés analogues qu'il forme avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, etc. Nous arrivons tout de suite au fluor, que nous devons connaître au moins dans ses combinaisons avec l'hydrogène, puisque nous en ferons usage.

FLUOR.

Le fluor, qu'on n'a pu jusqu'à ce jour isoler que d'une manière fort éphémère, forme avec l'hydrogène un corps qui présente une grande analogie avec l'acide chlorhydrique, et que, pour cette raison, on nomme *acide fluorhydrique*.

Combinaison du fluor avec l'hydrogène. — C'est par suite de la ressemblance qui rapproche le fluor du chlore, qu'on a pu déterminer la composition de l'acide fluorhydrique.

Acide fluorhydrique. — Lorsqu'on traite par de l'acide sulfurique concentré du fluorure de calcium, substance que les minéralogistes appellent spath fluor et que la nature présente en grande quantité, on obtient un dégagement d'un gaz particulier de propriétés caractéristiques. La réaction peut se représenter par la formule suivante :

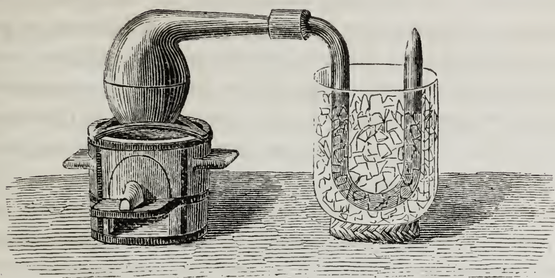


$$\mathrm{FlCa} + \mathrm{SO^3, HO} = \mathrm{FlH} + \mathrm{SO^3, CaO}.$$

L'opération ne peut être faite dans des vases de verre, que l'acide fluorhydrique attaque vivement. Parmi les métaux, le plomb n'est que faiblement attaqué; son prix n'est pas élevé; de plus, l'acide sulfurique ne l'altère que très-peu, surtout à l'état de grande concentration. On dispose l'appareil ainsi que l'indique la *fig.* 26. La cornue se compose de deux parties; la partie inférieure, dont

la forme est celle d'une capsule, reçoit le mélange de fluorure de calcium et d'acide sulfurique qu'on mélange avec un bâton pour

Fig. 26.



en faire une bouillie assez épaisse. La capsule est couverte par une espèce de dôme qu'on a soin de luter avec beaucoup de précaution; si le chapiteau s'adapte bien sur la capsule, il suffit de boucher avec du caoutchouc fondu. Le col de la cornue vient s'emboîter dans un tube recourbé également en plomb, qu'on entoure, pour le refroidir, d'un mélange de glace et de sel marin; l'acide vient alors s'y condenser. On peut se servir d'un bain de sable pour éviter la fusion de la cornue par une répartition trop inégale de la chaleur; mais, avec quelque soin, on n'a pas à craindre cet accident.

L'acide ainsi préparé se présente sous la forme d'un liquide incolore, très-avide d'eau, fumant à l'air, d'une odeur piquante et fortement acide; il entre en ébullition vers 25 degrés. Sa densité est égale à 1,0. Dans cet état, il est à l'état d'hydrate d'acide fluorhydrique; c'est un corps d'une préparation et d'un maniement très-dangereux : les moindres vapeurs occasionnent des douleurs très-aiguës sur les mains et surtout sur les racines des ongles. Une goutte répandue sur la peau brûle les chairs dans lesquelles elle détermine des fièvres très-intenses et difficiles à calmer : dans tous les cas, les blessures qu'il produit occasionnent la mort si leur surface est quelque peu développée; elles sont cuisantes et longues à guérir, si l'acide était peu concentré.

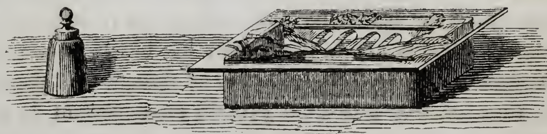
L'acide fluorhydrique qu'on trouve dans le commerce est conservé dans des bouteilles de plomb, qui sont promptement corrodées,

ou dans des flacons de verre, qu'on revêt à l'intérieur d'une couche épaisse de cire; elles finissent à la longue par se percer. Le récipient le plus convenable serait des flacons de platine; mais le prix élevé de ce métal rend l'acquisition de ces bouteilles très-dispendieuse: l'argent peut être employé de préférence au plomb.

L'acide fluorhydrique attaque généralement les silicates avec une très-grande facilité : cette propriété le rend très-convenable dans l'analyse de toutes les matières qui renferment à la fois des alcalis et de la silice. Nous reviendrons longuement sur le sujet de l'analyse des pâtes et glaçures, qui nous occupera toute une Leçon. Cette même propriété le rend utile dans la peinture sur porcelaine, pour corriger certaines parties que l'on veut enlever; en réservant les places qu'on veut conserver, on lave avec l'acide fluorhydrique les parties qu'il faut faire disparaître.

On se sert encore de l'acide fluorhydrique pour la gravure sur verre. On peut employer deux méthodes pour faire cette opération, soit en le faisant agir à l'état de liquide étendu, soit en le faisant agir à l'état de vapeur. Les résultats sont différents dans chaque cas. Pour graduer une tige de verre, on commence par la recouvrir dans toute sa longueur d'un vernis gras composé de 4 parties de cire jaune, 1 partie de térébenthine ordinaire, puis on écrit avec une pointe d'acier les divisions qu'on veut graver; le verre, mis à nu par chaque trait, est attaqué par l'acide avec lequel on le met en contact. Pour graver une plaque de verre, on opère de la même manière; et si le verre a été préservé sur ses deux surfaces, on peut le plonger en entier dans une petite caisse en plomb, analogue à celle représentée *fig.* 27. Quand l'attaque est assez profonde, on ramollit la cire par l'application de la chaleur, on

Fig. 27.



enlève l'excédant avec un linge bien sec, puis enfin on lave avec de l'essence de térébenthine, qui dissout la pellicule de vernis qui peut être restée adhérente à la surface du verre. Lorsqu'on veut atta-

quer le verre par la vapeur d'acide fluorhydrique, on place l'acide liquide dans la caisse de plomb et la plaque de verre est mise renversée au-dessus du liquide : la gravure est beaucoup plus nette que lorsqu'on emploie l'acide étendu d'eau.

L'équivalent de l'acide fluorhydrique est égal à 20 (19 + 1).

Nous avons encore à connaître, pour terminer l'étude des métalloïdes, trois corps dont les combinaisons intéressent au plus haut degré le potier de terre. Le bore et le silicium, qui, combinés avec l'oxygène et réunis à diverses bases, constituent les borates et silicates indispensables, au moins jusqu'à ce jour, pour la confection des poteries et de leurs glaçures.

Le carbone, élément indispensable de tout phénomène de combustion, comme les arts industriels l'entendent, mérite une mention toute spéciale, tant à cause de ses variétés nombreuses qui constituent les différents combustibles que nous aurons à déterminer, tant à cause des produits auxquels il donne naissance par sa combustion, et dont nous aurons à apprécier le rôle dans la théorie de la cuisson des poteries.

BORE.

Nous ne parlerons encore ici du bore et du silicium que pour mémoire; ces corps n'offrent en effet par eux-mêmes aucune utilité, du moins jusqu'à ce jour. Je dois me borner à dire que le bore se prépare au moyen de l'acide borique qu'on réduit au moyen du potassium : il est brun, infusible à la chaleur rouge; chauffé à l'air, il absorbe l'oxygène pour se transformer en acide borique.

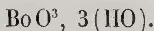
Combinaison du bore avec l'oxygène. — Nous ne connaissons jusqu'à présent qu'une combinaison du bore avec l'oxygène; elle est acide et très-importante à connaître.

Acide borique. — L'acide borique, la seule combinaison de l'oxygène avec le bore que nous connaissions aujourd'hui, était extrait autrefois du borax, composé que la nature a réuni en grande abondance dans quelques localités. Le borax des Indes, qu'on appelle aussi *tinkal*, et qui n'est qu'un borate de soude impur, était dissous dans l'eau bouillante, puis traité par l'acide chlorhydrique; dans cette opération, il se formait avec la soude du chlorure de sodium et de l'eau; par le refroidissement l'acide cristallisait, en se déposant sous forme de larges tables cristalli-

nes; le produit lavé était desséché, fondu, puis redissous de nouveau dans l'eau bouillante. Cette nouvelle cristallisation le donnait à l'état de pureté. C'est au moyen de l'acide borique, naturel ou brut, qu'on prépare aujourd'hui tout l'acide borique que le commerce réclame pour les besoins de l'industrie.

On rencontre en Toscane, dans un endroit connu sous le nom de *Lagoni,* des fissures desquelles s'échappent par jets des mélanges chauds d'acide carbonique, d'azote, d'oxygène, d'hydrogène sulfuré, de vapeur d'eau, d'acide chlorhydrique, de matières organiques, entraînant aussi quelques substances minérales. On dispose autour des crevasses des bassins circulaires qui se remplissent de l'eau que les sources voisines ont épanchée. Lorsque l'eau s'élève au niveau des crevasses, elle y pénètre vivement, puis est refoulée sous forme de vapeur, et dans ce mouvement elle se charge d'environ un centième d'acide borique. Elle passe de ces bassins supérieurs dans d'autres bassins où le même phénomène se produit et dans lequel elle revient chargée d'une plus grande quantité d'acide borique. Lorsque le liquide marque 1,3 à l'aréomètre de Baumé, on l'introduit dans des réservoirs où se déposent les matières étrangères. La concentration se fait dans des chaudières en plomb échelonnées les unes au-dessus des autres et chauffées au moyen des *suffioni* ou jets de vapeurs qu'une mauvaise situation ne permet pas d'utiliser. De là, le liquide se rend dans des cristallisoirs où l'acide se dépose. Dans cet état, l'acide borique est loin d'être pur; il renferme encore 18 à 25 pour 100 de matières étrangères. On le consacre tel qu'il est à la préparation du borax, dont on fait un grand usage dans la fabrication des poteries et des fondants. On traite le borax comme nous l'avons dit, lorsqu'on veut obtenir de l'acide borique très-pur.

L'acide borique cristallisé en écailles brillantes contient 43,6 pour 100 d'eau, ce qui correspond à la formule



$$BoO^3, 3(HO).$$

Chauffé à 100 degrés, cette combinaison perd les 66 centièmes de l'eau qu'elle renferme et se transforme en une nouvelle combinaison qui se représente par BoO^3, HO. Au rouge le dernier équivalent disparaît; il ne reste plus qu'un acide anhydre BoO^3: c'est

un liquide visqueux et transparent, analogue au verre fondu et qu'on peut étirer en fils très-fins; par le refroidissement, il se solidifie en verre qui absorbe l'humidité de l'air et redevient opaque.

L'acide borique est fixe; cependant il se vaporise facilement dans un courant de vapeur. L'acide borique dissout aisément les oxydes métalliques avec lesquels il forme de véritables verres de couleurs souvent caractéristiques; c'est ainsi qu'avec le manganèse il donne un verre coloré en rouge-violacé, avec le cobalt un verre bleu, avec le cuivre un verre bleu-verdâtre, avec le chrome un verre vert-émeraude. Dans des conditions déterminées la volatilisation de l'acide borique permet le dépôt sous forme de cristaux des corps qu'il avait dissous. Il peut servir de la sorte à la reproduction des pierres précieuses analogues au corindon, aux spinelles, aux rubis, etc. (Ebelmen.)

Le plus important des usages de l'acide borique est la fabrication du borax : brut, il est trop impur pour entrer directement dans la composition des glaçures des faïences fines auxquelles il communique des qualités précieuses, brillant et dureté; il entre directement dans la préparation des couleurs vitrifiables destinées à la décoration de la porcelaine et des faïences; mais ce dernier emploi n'enlève que des quantités inappréciables à côté de celles que consomme la fabrication des glaçures; en Angleterre surtout le borax est l'objet d'une consommation considérable.

Voici les quantités d'acide borique importées en France et exportées pendant les années 1846, 1850, 1851 et 1852 :

ANNÉES.	IMPORTÉES.		EXPORTÉES.	
	Commerce général.	Commerce spécial.	Commerce général.	Commerce spécial.
	k	k	k	k
1846	109,920	109,683	3,513	973
1850	113,598	145,973	21,272	16,179
1851	115,014	134,597	3,582	1,815
1852	140,667	140,667	3,789	2,206

On voit par les chiffres inscrits au commerce spécial de l'importation pour 1852, que toute réserve était épuisée dès cette époque.

Les manufacturiers français ont à se préoccuper dès aujourd'hui des moyens de remplacer, sans nuire aux qualités des produits, l'acide borique dans les glaçures des faïences fines; la solution du problème n'est pas impossible.

L'acide phosphorique et les phosphates permettront sans doute d'arriver aux résultats cherchés, dans le cas où l'acide borique viendrait à manquer. Certains silicates à plusieurs bases peu plombeux, peut-être à base d'oxyde de zinc, cuisant à des températures élevées, formeraient aussi sans doute des glaçures convenables, d'une dureté satisfaisante, d'un usage dépourvu de dangers.

L'important pour le moment présent serait de régler le prix de l'acide borique en créant sur le sol français une exploitation régulière, comme elle existe en Toscane. On sait que MM. Bouis et Filhol ont signalé tout récemment dans les eaux des Pyrénées et du Midi la présence de l'acide borique; il est possible que de nouvelles recherches fassent découvrir des sources exploitables.

D'autre part, il est bien à désirer qu'on tire parti des amas de borate de chaux dont l'Amérique du Sud présente de grandes masses. Ces dépôts considérables renferment les éléments suivants :

Eau	34,60
Matières terreuses	10,70
Chlorure de sodium	9,87
Sulfate de soude	5,04
Borate de soude	13,44
Borate de chaux	26,35
	100,00

En traitant ce mélange par l'acide chlorhydrique à chaud, on aurait de l'acide pur cristallisé, en traitant à chaud par du carbonate de soude, on obtiendrait directement du borate de soude; en fondant le mélange brut avec des silicates alcalins et plombeux, on pourrait avoir immédiatement des glaçures boraciques.

L'acide borique est peu soluble à froid, plus soluble à chaud; à 10 degrés, 100 parties d'eau dissolvent 2 parties d'acide; à 100 degrés, elles en dissovent 8. Par le refroidissement la dissolution laisse donc déposer les 0,75 de l'acide borique qu'elle contient; la dissolution possède une saveur acide peu prononcée; elle colore le tournesol en rouge vineux, comme le font les acides faibles.

A la température ordinaire, l'acide borique est déplacé de ses combinaisons par presque tous les acides; à la température rouge, au contraire, il déplace tous les autres acides à cause de sa fixité.

SILICIUM.

Lorsqu'on décompose par le potassium le fluorure double de potassium et de silicium, on obtient du silicium, qui se présente sous forme d'une poudre noirâtre, infusible et inaltérable, quand on la chauffe en vase clos, mais se transformant en acide silicique au rouge, au contact de l'air.

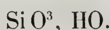
COMBINAISON DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE. — Le silicium ne forme avec l'oxygène qu'une seule combinaison que la nature présente en quantité considérable et sous les aspects les plus variés. Le cristal de roche, le quartz, l'agate, l'opale, le sable quartzeux, la pierre à fusil, sont autant de variétés de silice, c'est-à-dire d'acide silicique. Les roches ne sont en général que des silicates d'alumine, de potasse, de soude, de chaux, de fer, etc.

Acide silicique. — La silice anhydre, artificielle ou naturelle, est, à l'état de pureté parfaite, une poudre blanche, inodore, insipide, infusible aux températures de nos fourneaux, mais fusible à la température produite par la combustion de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions de 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène. L'acide silicique se présente sous des états différents : à l'état de quartz, il est insoluble dans l'eau, dans les dissolutions acides et alcalines. L'acide fluorhydrique seul l'attaque en le transformant en vapeurs de fluorure de silicium. Les alcalis l'attaquent de même à la température rouge : il se forme des verres très-alcalins et solubles. La silice produite artificiellement n'a pas la même insolubilité dans les dissolutions alcalines que le quartz; elle s'y dissout au contraire facilement, même quand ces derniers sont carbonatés.

La silice est un acide faible qui ne fait pas même passer au rouge vineux la teinture bleue de tournesol; les acides même les plus faibles peuvent donc décomposer les silicates alcalins en précipitant l'acide silicique; mais, en raison de sa fixité, ce dernier chasse, à des températures suffisamment élevées, les acides même les plus énergiques.

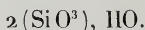
Dans les laboratoires, on obtient la silice pure en chauffant au

rouge du sable blanc avec 4 fois son poids de carbonate de soude ou de potasse. On obtient alors un silicate de potasse ou de soude, qu'on nommait autrefois *liqueur des cailloux,* entièrement soluble dans l'eau. Si l'on verse de l'acide chlorhydrique dans la dissolution jusqu'à ce qu'elle présente une réaction acide, l'acide silicique devenu libre se précipite sous forme d'une matière blanche gélatineuse, qu'un excès d'acide chlorhydrique pourra facilement redissoudre. L'évaporation de cette liqueur acide laisse déposer une matière pulvérulente incolore, qui, complétement débarrassée des sels qui la souillent, est insoluble dans les acides. A cet état la silice est un hydrate ayant pour composition



$$SiO^3, HO.$$

A 100 degrés, la moitié de l'eau s'échappe, il se forme un nouvel hydrate



$$2(SiO^3), HO.$$

La silice naturelle forme des variétés très-nombreuses, qu'on peut toutefois classer dans deux divisions principales, que nous nommerons *quartz* et *silex.* A ces divisions nous ajouterons la silice soluble dans les alcalis, qui forme quelques dépôts rares, qu'on utilisera sans doute un jour dans la pratique des arts céramiques.

Le quartz comprend toutes les variétés de silice cristallisées ou présentant une apparence cristalline, transparente ou opaque. Incolore et cristallisé, il prend le nom de *cristal de roche;* coloré, mais d'une coloration pure, il est employé dans la joaillerie sous le nom de *pierre gemme;* il se présente encore sous la forme de poudre grisâtre ou blanche, plus ou moins grossière, qu'on appelle *sable quartzeux.*

Le silex comprend principalement les variétés dites *pierre à fusil.*

La silice qu'on introduit dans la pâte céramique, particulièrement comme matière dégraissante, c'est-à-dire *antiplastique,* pour en détruire la plasticité, ou comme matière fondante pour former des silicates fusibles, est fournie par le quartz hyalin en masse, par le quartz à l'état de sable ordinairement très-pur, et par les silex pyromaques.

Dans le premier cas, on ne cherche point à l'extraire des filons des terrains de cristallisation, granit, gneiss, micaschiste ou autre

roche qui le contiennent; il serait d'une exploitation trop dispendieuse. On recueille ou les blocs erratiques que présentent quelques localités, comme les environs de Sarrebruck, ou les galets, les cailloux roulés par les fleuves (cailloux du Rhin).

Le sable est tantôt du quartz pur, tantôt du quartz mélangé d'argile, de calcaire, d'oxyde de fer et de mica; il est alors employé soit après avoir été simplement broyé ou réduit à un état de grande ténuité, soit après avoir été lavé pour enlever l'argile, puis broyé. Nous le verrons propre alors à dégraisser les pâtes trop argileuses et nécessaire pour donner à la pâte qui est peu cuite plus de liaison avec la glaçure : telle est l'action du sable de Nevers, dans les pâtes de faïence commune; dans ce cas le sable n'est pas du quartz pur. Celui de Nevers est composé de

Silice	86
Alumine	9
Chaux	2
Magnésie	1
Oxyde de fer	1
Alcalis non dosés	»
	99

Cette analyse n'indique pas la teneur en alcalis.

Au reste, le sable n'est jamais parfaitement pur. Celui de Fontainebleau, que préfèrent nos verriers, renferme environ 4 pour 100 de matières étrangères, consistant en alumine, magnésie et fer; celui de la butte d'Aumont, qui est plus pur et qu'on emploie pour mêler à la pâte de la porcelaine de Sèvres, renferme encore 1 pour 100 de matières étrangères à la silice. Le sable coloré ne peut être employé que dans les pâtes dont la coloration n'offre aucun inconvénient.

Certaines variétés sont micacées; pour les pâtes qui cuisent à basse température, le mica donne à ces pâtes, la plupart sales de ton, un aspect pailleté, qui en rehausse la tristesse. Beaucoup de poteries noires et rouges de l'Inde ou des anciens peuples offrent cette particularité.

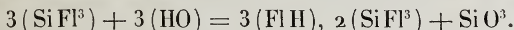
Les silex pyromaques offrent un des ingrédients les plus efficaces pour amaigrir les pâtes trop argileuses. Nous avons déjà vu que l'introduction de cette variété de quartz dans les pâtes plasti-

ques a créé en Angleterre cette nouvelle classe de poterie qui de nos jours encore se fabrique avec un si grand succès et qu'on nomme *cailloutage*. Les silex pyromaques bien caractérisés, jouissant de toutes les propriétés qu'on y recherche, de se laisser broyer facilement jusqu'à la plus grande finesse, de ne donner aucune couleur aux pâtes, ne se trouvent avec ces qualités que dans la craie blanche; ils y sont disséminés en nodules de toutes formes, qui sont noirs ou blonds; mais ils perdent cette couleur et deviennent d'un blanc opaque par la calcination qu'on leur fait éprouver pour les broyer plus facilement.

On a cru trouver des nuances de propriétés différentes dans toutes les pierres que les minéralogistes et les chimistes regardent comme des silex, des sables ou des quartz sensiblement purs. Nous verrons que dans plusieurs cas on préfère les silex, les sables, le quartz hyalin de tel endroit à ceux de tel autre, quoique la chimie la plus savante n'ait pu jusqu'à présent reconnaître en eux aucune différence; toutefois nous n'oserions dire que ces nuances existent. Le mode d'agrégation assez différent dans les quartz non cristallins, dans certains silex et dans les sables, quand ils n'ont pas été produits par voie de cristallisation confuse, peut avoir de l'influence sur leur propriété dégraissante, qui paraît être toute mécanique. Leur propriété fondante même pourrait être modifiée, car on sait que l'état de division sous lequel on présente deux corps qui tendent à se combiner, influe sur l'affinité. La calcination des quartz et des silex n'a pas d'ailleurs pour simple effet d'en chasser les corps volatiles; elle n'a peut-être pas non plus pour unique objet de les rendre plus faciles à broyer : nous devons faire remarquer ici que la calcination du sable quartzeux, en le faisant gonfler sensiblement, l'empêche d'éprouver ce changement de volume à l'intérieur des pâtes dans lesquelles on l'introduit.

Acide hydrofluosilicique. — Il ne nous reste plus, pour compléter ce que nous croyons utile de savoir au sujet de la silice, qu'à faire connaître ce qui se passe lorsqu'on met en présence de la silice et de l'acide fluorhydrique. Nous avons vu que le verre, la porcelaine et tous les silicates étaient attaqués : il se forme dans ce cas du fluorure de silicium, corps dont la composition et les propriétés expliquent l'élimination de l'acide silicique. C'est

en effet un gaz incolore, d'une odeur suffocante, d'une densité considérable, car elle est de 3,5; très-avide d'eau, répandant en conséquence à l'air humide d'épaisses vapeurs. Il n'attaque pas le verre. Il est possible de le liquéfier au moyen d'une pression et d'un froid considérables; il se présente alors sous forme d'un liquide incolore doué d'une très-grande mobilité. Mis en contact avec l'eau, qui le décompose promptement, il se forme de la silice gélatineuse, et la liqueur contient un acide particulier, composé de silicium, de fluor et d'hydrogène. Pour préparer à l'état de pureté le fluorure de silicium, on chauffe un mélange intime de 100 grammes de spath fluor, 100 grammes de verre pilé et 600 à 800 grammes d'acide sulfurique concentré. Le gaz se dégage bientôt en abondance; on le recueille dans des éprouvettes remplies de mercure : si le gaz arrivait au contact de l'eau, la décomposition du fluorure de silicium s'effectuerait en vertu de la formule suivante :



$$3(\mathrm{SiFl^3}) + 3(\mathrm{HO}) = 3(\mathrm{FlH}),\ 2(\mathrm{SiFl^3}) + \mathrm{SiO^3}.$$

L'acide hydrofluosilicique n'a pu jusqu'à ce jour être préparé sous forme de cristaux; quand on le met en contact avec un oxyde, il se forme un sel, l'hydrogène de l'acide fluorhydrique étant remplacé par le métal. En effet,



$$3(\mathrm{HFl}),\ 2(\mathrm{SiFl^3}) + 3(\mathrm{KO}) = 3(\mathrm{KFl}),\ 2(\mathrm{SiFl^3}) + 3(\mathrm{HO}).$$

Ces composés sont généralement solubles. L'hydrofluosilicate de potasse est complétement insoluble; c'est sur cette propriété qu'est fondée dans l'analyse quantitative, la séparation de la potasse et de la soude.

Pour préparer l'acide hydrofluosilicique, on dirige, comme la *fig.* 28 le représente, un courant de fluorure de silicium dans un verre à pied contenant de l'eau distillée. Pour que le dépôt de silice qui se forme ne vienne pas mettre fin à la réaction en obstruant le tube de dégagement, on place au fond du verre, sous une épaisseur de quelques centimètres, un peu de mercure dans lequel débouche

Fig. 28.



l'extrémité du tube. La liqueur finit par se prendre en masse par le dépôt d'acide silicique hydraté. On jette le tout sur une toile qui retient la silice gélatineuse et laisse passer un liquide qu'on soumet à l'évaporation. On arrête l'opération lorsqu'il se dégage des fumées blanches ; l'acide se décomposerait si l'on poussait plus loin la concentration.

Nous ne citerons même pas les autres combinaisons que le silicium peut former avec les corps simples que nous avons étudiés précédemment, afin d'arriver au corps important dont l'étude terminera cette Leçon.

CARBONE.

Nous arrivons au carbone ; disons tout de suite que nous ne nous occuperons du carbone que sous le rapport de ses propriétés chimiques et sous celui des caractères si variés qu'il peut prendre dans la nature ; nous étudierons d'une manière générale deux des principaux composés qu'il forme avec l'oxygène, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone. Nous réserverons pour une Leçon spéciale l'étude du carbone libre ou combiné dans les combustibles considérés dans leurs rapports avec l'industrie. La connaissance des propriétés de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, celle des hydrogènes prote et bicarbonés, nous faciliteront singulièrement l'étude de la combustion et l'intelligence des phénomènes qui se passent dans les fours dont nous nous servirons pour cuire les poteries des diverses sortes que nous pourrons avoir à fabriquer.

Carbone. — Négligeant les divers aspects physiques sous lesquels le carbone peut se présenter à nous, nous nommerons *carbone* tout corps fixe, infusible, insoluble, susceptible de se transformer dans l'oxygène au rouge en acide carbonique, c'est-à-dire en un gaz incolore dont nous examinerons tout à l'heure les autres propriétés. Le carbone *brûle* dans l'air en disparaissant. Les caractères physiques sous lesquels le carbone peut se présenter sont essentiellement variés : il suffit pour le prouver de se rappeler que le diamant, le graphite, le coke, le noir de fumée, les divers combustibles qui dans le commerce sont connus sous le nom de *charbons de bois*, le noir animal enfin, ne sont que des variétés de carbone à divers états de condensation et plus ou moins pur.

L'équivalent du carbone pur est égal à 6.

Diamant. — On comprend que nous ne nous arrêtions pas longuement sur l'histoire du diamant; disons seulement qu'on le rencontre principalement dans des terrains d'alluvion, mêlé d'ordinaire avec certains débris de minéraux provenant de roches anciennes; il est alors le plus souvent recouvert d'une couche opaque, mais l'intérieur est transparent, souvent incolore, quelquefois jaune, bleu, rose ou vert; il y a des diamants noirs. Le diamant cristallise dans le système régulier, souvent sous forme de solide à vingt-quatre faces, mais les arêtes sont arrondies par suite du frottement que leur a fait éprouver leur transport avec les sables d'alluvion.

A l'état de diamant, le carbone possède une densité variable entre 3,50 et 3,55; il ne conduit ni la chaleur ni le fluide électrique. C'est le plus transparent de tous les corps, il réfracte la lumière avec la plus grande puissance. Personne ne saurait nier aujourd'hui que le diamant ne soit du carbone pur. Des expériences de combustion exécutées à plusieurs reprises ont démontré ce fait. L'acide carbonique provenant de la combustion, absorbé par de la soude, forme, avec le phosphore, du phosphate de soude, en régénérant du carbone noir analogue au *noir de fumée*. D'ailleurs le diamant se transforme en une matière noirâtre ayant toute l'apparence du coke, lorsqu'on le soumet à l'action d'une chaleur très-intense au moyen de la pile. Du reste, tous les charbons placés dans des circonstances analogues se sont transformés, entre les mains de M. Despretz, en une substance semblable en tout point au graphite naturel.

Le diamant est le plus dur de tous les corps connus.

Graphite. — La modification que prend le diamant lorsqu'on le soumet à l'action de la haute température produite par la pile, et qui se rencontre dans la nature sous le nom de *graphite*, peut être reproduite artificiellement par voie de cristallisation. Elle se forme lorsqu'on laisse refroidir lentement la fonte de fer sursaturée de charbon. Le graphite s'élève à la surface avec l'apparence de lames noires très-brillantes. C'est du carbone pur.

Le graphite connu sous le nom de *mine de plomb* ou *plombagine* n'est qu'une variété cristallisée en petites paillettes hexaédriques très-minces, rassemblées en masses d'un gris métallique, d'une très-faible cohésion. Sous cet état le graphite sert à la fabri-

cation des crayons. On exploite pour cet objet toutes les masses qu'on rencontre dans des montagnes de formation ignée.

L'origine des dépôts carbonifères qu'on connaît sous le nom de *combustibles fossiles*, n'a probablement pas la même origine que le graphite. On distingue parmi ces masses, suivant l'aspect extérieur qu'elles présentent, l'anthracite, la houille, le lignite.

Anthracite. — L'anthracite est du charbon presque pur, compacte, d'une combustion très-difficile. On ne parvient à l'enflammer que sous de fortes masses, et lorsqu'on les porte à des températures très-élevées ; c'est néanmoins un combustible très-précieux, en raison de la grande quantité de chaleur qu'il fournit en brûlant. L'anthracite renferme de 90 à 92 pour 100 de carbone pur.

Houille. — La houille est analogue à l'anthracite, dérivant comme lui d'une décomposition, mais beaucoup plus récente, de la matière ligneuse, par suite d'une altération toute particulière. La houille se présente sous divers aspects physiques très-différents qui, suivant leurs propriétés, sont choisis pour des usages très-divers. La houille est employée dans les arts céramiques, concurremment avec le bois, pour l'alimentation des fours de cuisson.

Lignite. — Le lignite présente le ligneux dans un état d'altération encore moins avancé que la houille elle-même. La composition du lignite, qui démontre dans ce corps moins de carbone que dans les précédents, prouverait le fait de cette moins profonde décomposition, si l'apparence fibreuse que le lignite conserve avec une grande netteté ne venait point accuser une détérioration en quelque sorte naissante.

Lorsqu'on soumet en vases clos, c'est-à-dire à l'abri du contact de l'air, les matières d'origine végétale, ou bien les combustibles que nous venons de citer et qui ne sont aussi que des débris de végétaux déjà plus ou moins profondément modifiés et chimiquement altérés, on observe avec un dégagement de vapeur d'eau, des vapeurs formées de carbone et d'hydrogène, de l'ammoniaque et du goudron, en proportions plus ou moins considérables suivant la nature du combustible sur lequel on opère. Il reste un résidu noir, plus ou moins compacte, toujours plus riche en carbone pur que la matière primitive.

Coke. — On donne le nom de *coke* au charbon fourni par la distillation de la houille. Ces charbons se présentent sous des as-

pects très-variés, suivant la nature des houilles employées. Dans ce cas, il se dégage, outre des gaz doués d'un grand pouvoir éclairant, des produits volatils formés d'eau, d'ammoniaque et de goudron, qu'on réunit en les faisant condenser dans des récipients suffisamment refroidis.

En ce qui concerne la fabrication du coke dans les fours, nous ferons remarquer les différences que présente le procédé de la carbonisation de la houille avec ceux de la carbonisation du bois en meules. Dans l'un et dans l'autre cas, la carbonisation s'opère au moyen de l'introduction d'une quantité d'air limitée au milieu du combustible à carboniser. Dans les fours à coke, les produits de la distillation se brûlent en très-grande partie par l'oxygène atmosphérique et développent ainsi la chaleur nécessaire pour effectuer la carbonisation; quand on carbonise, au contraire, le bois dans des meules, c'est le charbon déjà formé qui brûle; les produits de la distillation du bois se dégagent, sinon en totalité, du moins en très-grande partie, sans altération. (Ebelmen.)

On peut facilement assigner la cause de ces différences. Le coke est en effet moins combustible que les produits hydrocarbonés de la distillation de la houille. Les produits de la distillation du bois, très-chargés d'eau et d'acide carbonique, sont au contraire moins faciles à brûler que le charbon; le charbon brûle dans l'air quand la température s'élève à 230 ou 240 degrés; les produits de la distillation exigent une température presque rouge pour se combiner avec l'oxygène.

Ces différences de combustibilité sont de nature à expliquer les faits observés. Nous transcrivons ici les observations d'Ebelmen, parce que la chaleur produite dans la calcination de la houille peut être utilisée pour la cuisson des poteries. Nous aurons à revenir sur cette question digne d'intérêt.

1°. Les gaz qui se dégagent des fours à coke renferment une proportion de principes combustibles qui va constamment en diminuant du commencement à la fin de la carbonisation.

2°. Plus des deux tiers de l'oxygène contenu dans la houille sont brûlés pendant la carbonisation. Il se brûle en même temps une quantité de carbone égale à celle que renferment les produits volatils de la distillation de la houille en vases clos. Les deux cinquièmes environ de l'oxygène atmosphérique introduit dans le

four à coke sont transformés en eau ; le reste entre en combinaison avec le carbone.

3°. Les produits gazeux des fours à coke renferment une grande quantité de chaleur utilisable, dont les deux tiers en moyenne sont à l'état sensible. Il serait donc nécessaire d'utiliser cette chaleur aussi près que possible des fours. D'ailleurs les gaz des fours à coke, ne renfermant que peu de principes combustibles, ne sont inflammables par un excès d'air que quand ils ont été préalablement portés à une haute température : on ne pourrait donc pas les conduire au loin pour les brûler, ainsi que cela se pratique pour les gaz qui s'échappent des autres foyers métallurgiques.

4°. La chaleur nécessaire à la carbonisation de la houille dans les fours est fournie simultanément par la combustion d'une partie des produits de la distillation, et par celle d'une proportion très-notable du charbon qu'elle laisse comme résidu. Tous les perfectionnements à porter ultérieurement dans la fabrication du coke doivent tendre à diminuer autant que possible cette consommation de charbon. Il faut arriver à produire dans les fours à peu près autant de coke que la houille en donne en vases clos. La grande quantité de chaleur que renferment encore les produits gazeux qui se dégagent des fours donne lieu de penser qu'on arriverait à ce résultat sans trop de difficulté. (Ebelmen.)

L'anthracite, qui n'éprouve pas de fusion, donne un charbon qui présente l'aspect et la forme de la houille dont il provient. La houille maigre produit un coke dont les caractères se rapprochent de ceux du coke anthraciteux. La houille grasse, au contraire, qui se fond quand on la soumet à l'action du feu, donne un charbon boursouflé, très-brillant, et d'un gris métallique.

Le coke, comme l'anthracite, est d'une combustion difficile; il ne brûle qu'en grandes masses et sous l'influence d'un courant d'air forcé. On l'emploie dans l'industrie pour les chauffages, l'alimentation des locomotives, la fonte des métaux et les arts métallurgiques. La carbonisation s'opère soit en vases clos par distillation dans des cylindres de fonte, soit par un procédé semblable à la carbonisation du bois dans le procédé des forêts.

Charbon de bois. — Lorsqu'on chauffe le bois en vases clos, il passe à la distillation une série de produits très-complexes, les uns liquides et les autres gazeux ; il reste dans le vase un char-

bon noir qui conserve la forme primitive; c'est le charbon de bois. La composition des gaz permanents ou non qui passent à la distillation sont variables avec la température à laquelle la distillation s'opère. Cette température est liée de même avec les rendements en charbons, car les gaz qui s'échappent contiennent avec l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, des carbures d'hydrogène, de l'acide acétique, des huiles volatiles et des matières goudronneuses.

Le charbon opère, comme nous l'avons vu, la décomposition de l'eau, quand on agit à la température rouge; la vapeur d'eau brûlera donc une partie d'autant plus considérable de charbon, que le bois sera plus humide, surtout si la température est élevée jusqu'au rouge avant que la totalité de l'eau ait été chassée.

Nous aurons occasion de revenir plus loin sur les diverses sortes de combustibles qui sont employées dans les arts céramiques; et comme on emploie très-peu les charbons végétaux dans la cuisson des poteries, nous croyons devoir nous borner à dire quelques mots des procédés à l'aide desquels on opère la carbonisation du bois. Ces indications serviront d'ailleurs d'introduction à l'étude des phénomènes qui se passent dans les foyers des différents fours dont nous donnerons plus loin la description détaillée.

Toutes les méthodes au moyen desquelles on exécute la transformation du bois en charbon peuvent se diviser en deux classes. Dans l'une, le bois reçoit la chaleur nécessaire à sa distillation par l'intermédiaire d'un corps solide qui le renferme, en sorte que le charbon n'est en contact qu'avec les produits de la distillation : c'est la carbonisation en vases clos. Dans la deuxième classe, se rangent tous les procédés dans lesquels on introduit, au milieu de la masse du bois à carboniser, une quantité d'air limitée de manière à brûler une partie du combustible pour distiller l'autre : la carbonisation s'opère ici sans l'intermédiaire d'un vase, et la chaleur se transmet directement du courant de gaz au combustible.

La carbonisation en vases clos est évidemment la méthode la plus simple et celle qui doit donner la plus forte proportion de charbon, lorsqu'elle sera convenablement conduite. Les résultats en sont en tout comparables à ceux obtenus dans de nombreuses expériences de laboratoire.

Si l'on compare les nombres qui marquent la composition des

gaz dégagés pendant la carbonisation en meules, à ceux que fournit l'analyse des gaz qui s'échappent des vases clos pendant la distillation, et si l'on retranche dans chaque analyse, d'une part, l'azote, et, d'autre part, l'acide carbonique qui correspondrait à la combustion de l'oxygène en rapport avec cet azote, on voit, dans les deux cas, la proportion de l'hydrogène augmenter beaucoup à la fin de la distillation, en même temps que l'acide carbonique et l'oxyde de carbone diminuent.

Les proportions respectives d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, dans les gaz de la carbonisation en vases clos, étant à très-peu près les mêmes que dans les gaz de la carbonisation en meules, après la soustraction de l'azote et de l'acide carbonique correspondant, nous pouvons tirer de ce fait les deux conclusions suivantes, qui servent de base à la théorie de l'opération :

1°. L'oxygène de l'air qui pénètre dans la meule par les évents d'admission se change complétement en acide carbonique, sans mélange d'oxyde de carbone.

2°. L'oxygène de l'air se porte en entier sur le charbon déjà formé; son action est nulle sur les produits de la distillation du bois, en sorte que celle-ci s'opère de la même manière qu'en vases clos.

Il est facile de concevoir comment, dans la carbonisation en meules, l'oxygène de l'air doit se porter sur le charbon déjà formé plutôt que sur les produits de la distillation. Les gaz sont accompagnés d'une proportion trop considérable de vapeurs peu ou point combustibles et dont le calorique spécifique est trop fort pour que leur inflammation soit facile. On sait que dans la carbonisation en vases clos, les gaz ne deviennent combustibles que pendant la dernière période de la distillation. On sait aussi que le charbon de bois devient plus combustible par une calcination ménagée.

La distillation lente du bois produit, toutes choses égales d'ailleurs, une proportion de charbon bien plus grande que la distillation rapide. Celle-ci fournit une proportion de charbon d'autant plus grande, jusqu'à une certaine limite, que la quantité de bois soumise à l'expérience est plus considérable; enfin nous avons dit que la dessiccation préalable du bois permet d'obtenir une proportion de charbon plus forte que celle qu'on pourrait retirer du

bois vert. En effet, chacun des principes organiques immédiats qui entrent dans la composition du bois éprouve, à un certain degré de température, une altération d'où résulte un produit pyrogéné fixe, un produit pyrogéné volatil, et un dégagement de gaz provenant de la combustion d'une partie du carbone et de l'hydrogène par l'oxygène contenu dans le bois. Pour chaque température il s'établit un certain équilibre; à une température plus élevée, l'équilibre est détruit de nouveau, et il y a formation de nouveaux produits pyrogénés, les uns fixes, les autres volatils, jusqu'à ce qu'enfin il ne reste plus que du charbon pur. Si nous opérons à une température bien graduée et maintenue constante pendant un temps suffisant, chacune de ces modifications dans l'état des composés organiques pourra avoir lieu jusqu'au centre du morceau de bois, de façon à produire un nouvel agrégat homogène, et sans qu'il y ait réaction entre les produits de la distillation qui viennent du centre du morceau sur les produits fixes qui se trouvent à la surface. Si, au contraire, le combustible est placé dans un milieu entretenu à une température très-élevée, comme cela a lieu dans la carbonisation rapide, il arrivera que les couches extérieures du bois seront à un état d'altération très-avancé lorsque le centre sera encore à l'état naturel. Il pourra donc y avoir réaction entre les produits de la distillation venant du centre sur le charbon déjà formé à la surface et qui se trouve maintenu par le rayonnement des parois du vase à une température élevée. Cette réaction engendrant des gaz, hydrogène, acide carbonique et oxyde de carbone, conduit à une perte correspondante sur le charbon.

S'il ne se forme pas d'oxyde de carbone dans la combustion du charbon par l'oxygène atmosphérique, il convient de l'attribuer à ce que les produits de la distillation du bois viennent abaisser constamment la température des gaz, en sorte que la formation de l'oxyde de carbone n'est plus possible. Cette circonstance est fort avantageuse au succès de l'opération. Toute production d'oxyde de carbone aux dépens de l'acide carbonique occasionnerait non-seulement une perte en charbon, mais encore une grande absorption de chaleur latente; il en résulterait d'ailleurs une différence énorme sur le rendement de la meule en charbon. (Ebelmen.)

Noir de fumée. — Il n'y a pas que le bois qui puisse, en brûlant

incomplétement, donner un dépôt de charbon. Certaines matières organiques, telles que les résines, les huiles essentielles, n'éprouvent, en brûlant même à l'air, qu'une combustion imparfaite. Aussi ces substances donnent-elles une flamme fuligineuse rougeâtre, qui laisse déposer une quantité considérable de carbone sous forme d'une poussière très-ténue; ce carbone se nomme *noir de fumée:* pour le produire avec une lampe, il suffit d'étouffer la flamme au moyen d'un corps froid, une plaque de porcelaine par exemple.

Le noir de fumée se prépare ordinairement en brûlant des résines et des huiles essentielles dans un foyer extérieur, qui ressemble beaucoup aux alandiers des fours à porcelaine. Les produits de la combustion, très-chargés de fumée, se rendent dans une chambre de dépôt. L'air arrive dans le foyer en quantité trop faible pour transformer en acide carbonique tout le carbone de la résine, l'excédant se dépose sur les parois de la chambre; on l'en détache facilement. Pour enlever au noir de fumée, préparé de cette manière, les matières goudronneuses dont il est toujours chargé, les fabricants le calcinent, à l'abri du contact de l'air, dans un creuset bien fermé.

L'essence de térébenthine donne, lorsqu'on décompose sa vapeur à très-haute température, un charbon très-dense à reflets métalliques, analogue à celui qui se dépose sur les parois des cornues dans lesquelles on fait la distillation de la houille pour préparer le gaz d'éclairage. Ce charbon possède beaucoup de dureté, un grand éclat et une forte densité.

Noir animal. — Les matières animales servent aussi dans la préparation des charbons. Le noir animal n'est qu'un charbon provenant de la calcination, dans un creuset fermé bien à l'abri du courant d'air, des os dégraissés par l'eau bouillante.

Le noir animal possède, au plus haut degré, la propriété de décolorer les liquides colorés; il absorbe de même les sels contenus en dissolution dans les eaux; il exerce la même action sur les gaz: mais, sous ce rapport, le charbon de bois paraît bien plus énergique.

Quelle que soit l'origine du carbone, il jouit des mêmes propriétés chimiques en contact avec les autres corps que nous avons étudiés. Les phénomènes se produisent seulement d'autant moins

promptement, que le carbone se présente avec une cohésion plus forte, sous une densité plus considérable. Avec la vapeur de soufre, il disparaît, au rouge, en se transformant en un corps volatil d'une odeur désagréable, en sulfure de carbone. Il opère la décomposition de l'eau en produisant des mélanges variables, suivant la température à laquelle on opère, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'hydrogène protocarboné. Les acides oxygénés sont tous décomposés par le charbon lorsqu'on le porte au rouge; il se forme de l'oxygène, de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique; le métalloïde devient libre ou se combine avec le charbon lui-même.

Combinaison du charbon avec l'oxygène. — Quel que soit l'aspect du charbon, il se conserve dans l'oxygène à la température ordinaire; mais au rouge il disparaît pour se transformer soit en oxyde de carbone, soit en acide carbonique.

Acide carbonique. — L'acide carbonique est un gaz incolore, d'une odeur légèrement piquante et d'une saveur aigrelette. Il colore la teinture de tournesol en rouge vineux; il produit dans l'eau de chaux un abondant précipité de carbonate de chaux: impropre à la combustion, impropre à la respiration, il asphyxie les animaux qui le respirent, de même qu'il éteint les corps en combustion. Sa densité est égale à 1,529; il est donc beaucoup plus lourd que l'air. Soumis à une pression de 36 atmosphères, à la température de 0 degré, l'acide carbonique devient liquide; lorsque ce liquide reprend l'état gazeux, il absorbe assez de chaleur pour se solidifier: l'acide carbonique prend alors la forme de flocons de neige.

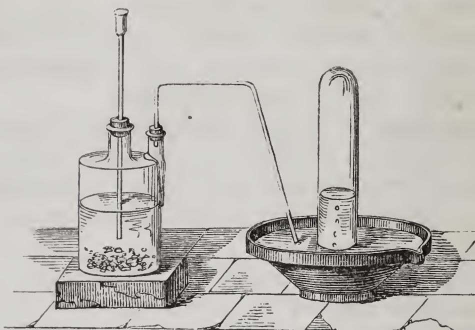
A l'état liquide, l'acide carbonique est très fluide; par son évaporation à l'air libre, il produit un abaissement de température de — 78 à — 80 degrés. Dans le vide, le froid serait encore plus intense. A peine soluble dans l'eau, ce liquide se dissout en fortes proportions dans l'alcool et l'éther, dans les huiles volatiles et dans le sulfure de carbone.

L'acide carbonique, à l'état solide, produit un froid tellement considérable, quand on le mélange avec de l'éther sulfurique, que parmi les corps simples, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote, parmi les gaz composés, le bioxyde d'azote, l'oxyde de carbone et le gaz des marais sont les seuls qui, jusqu'à ce jour, aient pu résister à son contact sans sans liquéfier.

L'eau pure, qui dissout, à la température ordinaire, son volume d'acide carbonique, en dissout bien davantage sous de fortes pressions; 1 litre en dissout ainsi 10 litres, sous la pression de 10 atmosphères. Ces dissolutions prennent le nom d'*eaux gazeuses*.

L'acide carbonique se prépare au moyen des carbonates dont on dégage l'acide à l'aide d'un acide plus énergique, comme les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique. On emploie comme carbonate, le carbonate de chaux, soit sous forme de marbre, soit sous forme de craie. L'appareil est disposé comme l'indique la *fig.* 29. On ajoute l'acide par petites portions à la fois, et si l'on

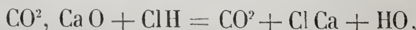
Fig. 29.



fait emploi du carbonate de chaux, surtout à l'état de marbre, il faut éviter l'acide sulfurique qui forme avec la chaux un sel insoluble; il se ferait une sorte de croûte de sulfate de chaux qui arrêterait l'action. On donne, dans ce cas, la préférence aux acides azotique ou chlorhydrique. L'acide chlorhydrique fournit un gaz souillé d'un peu d'acide, entraîné mécaniquement. Ces diverses réactions se trouvent formulées de la manière suivante :



$$CO^2,\ CaO + SO^3,\ HO = CO^2 + SO^3,\ CaO + HO,$$



$$CO^2,\ CaO + ClH = CO^2 + ClCa + HO,$$

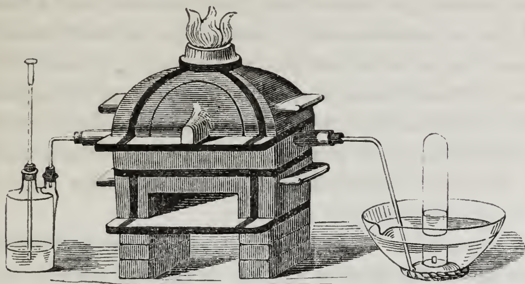


$$CO^2,\ CaO + AzO^5,\ HO = CO^2 + AzO^5,\ CaO.$$

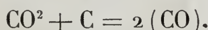
La chaleur est sans action sur l'acide carbonique; l'étincelle électrique lui fait éprouver une décomposition partielle. Il est décomposé par l'hydrogène, le carbone et les métaux des trois premières sections; il est alors réduit à l'état d'oxyde de carbone.

Etudions principalement l'action du carbone. Si l'on fait passer dans l'appareil, disposé comme l'indique la *fig.* 30, un courant très-lent

Fig. 30.



d'acide carbonique à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de braise dont on porte la température au rouge, ce gaz est entièrement décomposé. Le gaz peut être reçu dans des éprouvettes, et si l'on mesure le volume de l'acide carbonique, on voit qu'après l'expérience il a produit un volume double d'oxyde de carbone. On peut rendre compte de la réaction au moyen de la formule



$$CO^2 + C = 2(CO).$$

Nous verrons les conséquences qui peuvent résulter, dans la pratique des cuissons, de cette propriété du carbone; on comprend que l'acide carbonique se transforme dans les foyers en oxyde de carbone, si l'épaisseur du combustible est considérable. Ce changement de l'acide carbonique en oxyde de carbone est accompagné d'un abaissement très-considérable de température.

La composition de l'acide carbonique peut s'établir facilement au moyen de la synthèse. On remarque que 1 volume d'oxygène pur, transformé par le charbon à l'état d'incandescence, en acide carbonique, ne change pas de volume. On trouve de la sorte que si de la densité 1,529 de l'acide carbonique, on retranche la densité de l'oxygène, 1,106, il reste le poids de la vapeur de carbone, 0,423, qui entre dans la composition de l'acide carbonique; on en déduit la composition de l'acide carbonique en poids. Cette composition se représente par la formule



$$CO^2.$$

L'équivalent de l'acide carbonique est donc égal à 22 (6 + 16).

Cette composition a été déterminée par MM. Dumas et Stas avec la plus grande exactitude, en pesant l'acide carbonique fourni par la combustion d'un poids donné de diamant.

L'acide carbonique se rencontre dans la nature, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison; l'atmosphère en contient de faibles proportions qui doivent former une pellicule à la surface de l'eau de chaux; les eaux naturelles en contiennent des quantités plus ou moins notables. Les volcans en jettent dans l'air des quantités très-considérables. Il se produit aussi dans l'acte de la respiration animale. Dans les combustions, il prend naissance toutes les fois que l'air ou l'oxygène sont en excès.

Oxyde de carbone. — Mais si le charbon se trouve en excès sur l'oxygène qu'on fait arriver sur lui, le gaz qui résulte de la combustion est de l'oxyde de carbone. On l'obtient facilement en calcinant un mélange intime de poussier de charbon et de marbre; le carbonate de chaux abandonne au rouge son acide carbonique, qui brûle le charbon qu'il rencontre et se réduit à l'état d'oxyde de carbone. Si nous remplaçons le marbre par de l'oxyde de zinc, oxyde d'une réduction difficile, nous aurons une réaction équivalente $ZnO + C = CO + Zn$.

L'acide oxalique peut se dédoubler en volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. L'acide sulfurique, en enlevant à l'acide oxalique l'eau sans laquelle il ne peut exister, opère ce dédoublement. Si donc on fait passer le mélange des gaz dans une dissolution alcaline, on absorbera l'acide carbonique, et l'oxyde de carbone se dégagera pur.

Préparé par ces diverses méthodes, l'oxyde de carbone se présente toujours avec les mêmes propriétés; c'est un gaz incolore, sans saveur, sans odeur, peu soluble dans l'eau, impropre à la combustion, mais brûlant au contact de l'air avec une flamme bleuâtre et se transformant en acide carbonique. La chaleur et l'électricité sont sans action sur lui. Sa densité est égale à 0,967. Un litre de ce gaz pèse par conséquent $1^{gr},256$. Il a pu résister, jusqu'à présent, aux froids les plus intenses, aux pressions les plus considérables sans changer d'état. L'action qu'il exerce sur les organes de la respiration est très-délétère; 1 à 1,5 d'oxyde de carbone dans 100 d'air atmosphérique, rendent cette atmosphère mortelle pour un animal qui peut vivre quelque temps dans une

atmosphère chargée de 0,25 d'acide carbonique. C'est à ce gaz qu'est principalement due l'asphyxie par les vapeurs de charbon.

L'oxyde de carbone réduit un grand nombre d'oxydes métalliques comme le ferait l'oxygène; sa production dans les fours à poteries nous permettra d'expliquer des phénomènes intéressants dans la cuisson des poteries qui sont colorées. La composition de l'oxyde de carbone est telle, que, pour se transformer en acide carbonique, il absorbe une quantité de carbone égale à celle qu'il renferme déjà. Sa composition est représentée par la formule

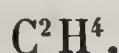


$$CO.$$

Son équivalent est égal à 14 (6 + 8).

Combinaisons du carbone avec l'hydrogène. — Nous avons déjà dit que le charbon opère au rouge la décomposition de l'eau et qu'il se forme un mélange gazeux, composé d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'hydrogène protocarboné; la nature et la proportion de ces gaz varient avec la température. Or dans les fours à poteries qui cuisent au bois, il se dégage toujours de l'eau; ces gaz peuvent donc se produire. Nous aurons à constater leur présence et par suite l'influence qu'ils peuvent exercer sur la cuisson des poteries. Examinons donc la composition et les propriétés des hydrogènes proto et bicarbonés que nous aurons à citer dans la suite de ces Leçons : c'est par cette étude que nous terminerons ce que nous avons à dire du carbone et de ses composés.

Hydrogène protocarboné. — L'hydrogène protocarboné, qu'on désignait autrefois sous le nom de *gaz des marais*, est un gaz incolore, complétement insoluble dans l'eau, d'une densité égale à 0,559. Un litre de ce gaz pèse donc $0^{gr},727$; il s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition, en brûlant avec une flamme pâle; mêlé soit avec de l'oxygène, soit avec de l'air, il détone vivement en donnant naissance à de l'acide carbonique chargé de vapeurs aqueuses. Le chlore attaque le gaz des marais en donnant des résultats variés suivant les circonstances de l'expérience. Il renferme en poids: carbone, 75; hydrogène, 25. Sa formule est



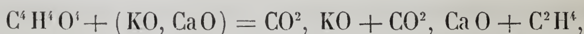
$$C^2H^4.$$

Son équivalent pèse 16 (12 + 4). Nous avons indiqué quelques

circonstances dans lesquelles il se forme du gaz hydrogène protocarboné. Ce même composé se forme encore dans les eaux stagnantes par la décomposition spontanée des débris organiques qui s'y rencontrent ; il suffit de remuer la vase de ces eaux pour faire dégager des bulles nombreuses de gaz composés d'un mélange d'hydrogène protocarboné, d'azote, d'oxygène et d'acide carbonique. On ne peut le dépouiller de l'azote auquel il est mélangé.

C'est ce gaz, accumulé dans certaines cavités naturelles formées dans les dépôts de houille, qui constitue le grisou ; il occasionne, lorsqu'il s'enflamme, des explosions violentes qui mettent en danger la vie des mineurs.

On prépare dans un grand état de pureté le gaz des marais, en chauffant, dans une petite cornue de verre, un mélange d'acétate de soude, de chaux et de potasse. En vertu de la réaction suivante :



$$C^4H^4O^4 + (KO, CaO) = CO^2, KO + CO^2, CaO + C^2H^4,$$

il se dégage un gaz qu'on peut recueillir sur l'eau, parce qu'il n'y est que très-peu soluble : c'est le gaz des marais. Il faut chauffer jusqu'à 350 ou 400 degrés pour obtenir une réaction complète.

Hydrogène bicarboné. — La décomposition des matières organiques, lorsqu'elles ne renferment que peu d'oxygène, produit souvent de l'hydrogène bicarboné : ce corps entre en assez faibles proportions dans le gaz d'éclairage ; il peut donc se produire pendant l'emploi du gaz de la houille dans les fours à poteries alimentés par ce combustible. Disons quelques mots de ses propriétés.

C'est un gaz incolore, insipide, doué d'une légère odeur empyreumatique, d'une densité égale à 0,985. Un litre de ce gaz pèse donc $1^{gr},274$. Une chaleur intense le décompose en charbon, qui se dépose, en hydrogène et gaz des marais. L'électricité produit le même effet. Une pression de quelques atmosphères, aidée du froid considérable produit par le mélange d'acide carbonique solide et d'éther, en opère la liquéfaction : c'est alors un liquide mobile, incolore et très-réfringent.

L'hydrogène bicarboné s'enflamme au contact de l'air par l'approche d'un corps en ignition ; il brûle avec une flamme blanche très-éclairante. Dans les mêmes conditions, le gaz des marais donne une flamme beaucoup moins brillante. Mêlé d'air ou d'oxy-

gène, il détone par l'étincelle électrique, comme par l'approche d'un corps en combustion.

Un moyen très-simple de préparation du gaz hydrogène bicarboné consiste à traiter l'alcool par l'acide sulfurique concentré à la température de 175 à 180 degrés. On l'obtient en mêlant 100 grammes d'alcool avec 400 ou 600 grammes d'acide sulfurique. L'alcool a pour composition $C^4H^6O^2$, qu'on peut regarder comme formée par $C^4H^4 + 2(HO)$. L'acide sulfurique, qui, comme nous l'avons vu, est très-avide d'eau, dégage le gaz, qui se produit avec une grande régularité, si l'on a soin d'ajouter à l'alcool un mélange de sable grossier. Sans cette précaution, et surtout si l'on élevait la température au-dessus de 180 degrés, le gaz se trouverait souillé par de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique provenant de la décomposition de l'hydrogène bicarboné par l'acide sulfurique; il se ferait aussi vers la fin de l'opération un bouillonnement considérable, accompagné d'un dépôt de charbon.

Le chlore agit sur l'hydrogène bicarboné, et, comme nous l'avons dit au sujet du gaz des marais, les résultats, c'est-à-dire la nature des produits de leur composition, varient avec les circonstances de l'expérience. L'iode et le brome se conduisent de la même manière et donnent des séries parallèles. L'acide sulfurique anhydre absorbe ce gaz, avec lequel il forme une substance cristallisée.

La composition de l'hydrogène bicarboné se représente par la formule

$$C^4H^4 = 4 \text{ volumes de vapeur.}$$

Son équivalent est égal à 28 (24 + 4).



CINQUIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

Métaux; classification des métaux; propriétés. — Alliages. — Oxydes métalliques; classification des oxydes métalliques; oxydes basiques, acides, indifférents, salins, singuliers; propriétés; préparation. — Chlorures métalliques; propriétés, préparation, classification des divers chlorures métalliques. — Fluorures métalliques. — Sulfures métalliques, propriétés; préparation. — Sels métalliques; sels neutres, sels acides, sels basiques; propriétés organoleptiques; action de la chaleur, de la lumière, de l'électricité, de l'eau, des métaux, des acides, des bases, des sels sur les différents sels.

MÉTAUX.

Nous nous occuperons actuellement des métaux proprement dits.

Les métaux communs servent à faire les outils dont les arts industriels font usage, nous verrons leur influence sur les pâtes céramiques, avec lesquelles ils peuvent être mis journellement en contact; le fer, le cuivre, le plomb, le zinc, servent, en effet, comme outils proprement dits et comme vases de dépôt, souvent en doublures de bâches ou caisses exécutées en bois. Quelques-uns, comme les métaux précieux, l'or, l'argent, le platine, entrent directement dans la décoration des poteries; d'autres combinés avec l'oxygène fournissent des composés très-stables de colorations variées, que le peintre emploie comme matière colorante dans la reproduction des peintures qu'on applique soit sur les faïences, soit sur les porcelaines et quelquefois même sur les diverses sortes de poteries des ordres inférieurs. Quelques métaux enfin, unis encore à l'oxygène, forment les oxydes de qualités réfractaires si différentes qui sont, combinés avec la silice et l'acide borique, la base de toutes les poteries et de toutes les glaçures.

Nous avons donc encore ici d'importantes études à faire pour nous préparer à retirer tout le fruit possible des observations technologiques que nous présenterons plus loin. Nous suivrons

pour l'étude des propriétés des métaux la méthode que nous avons adoptée pour l'étude des métalloïdes. Nous laisserons de côté, momentanément, l'importance en quelque sorte céramique, pour donner la préférence aux relations chimiques. Cette marche nous permettra d'apporter dans l'examen auquel nous allons nous livrer, une méthode plus philosophique.

Classification des métaux. — Par rapport à la manière dont ils se comportent en présence de l'eau, les métaux se divisent en sept classes, savoir :

Première classe. — Métaux décomposant l'eau à froid.

1. Potassium.	3. Lithium.	5. Strontium.
2. Sodium.	4. Barium.	6. Calcium.

Deuxième classe. — Métaux décomposant l'eau à + 100 degrés.

1. Magnésium.	5. Glucinium.	9. Zirconium.
2. Cérium.	6. Yttrium.	10. Thorinium.
3. Lanthane.	7. Erbium.	11. Ilmenium.
4. Didyme.	8. Terbium.	12. Aluminium.

Troisième classe. — Métaux décomposant l'eau pure au rouge ou à froid, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu.

1. Manganèse.	3. Zinc.	5. Cobalt.	7. Cadmium.
2. Fer.	4. Nickel.	6. Vanadium.	8. Chrome.

Quatrième classe. — Métaux décomposant l'eau à la température rouge, ne décomposant pas l'eau à froid sous l'influence de l'acide sulfurique étendu.

1. Étain.	4. Titane.	8. Pelopium.
2. Antimoine.	5. Molybdène.	9. Niobium.
3. Uranium.	6. Tungstène.	10. Osmium.
	7. Colombium.	

Cinquième classe. — Métaux décomposant l'eau au rouge blanc, ne la décomposant pas sous l'influence des acides.

1. Cuivre.	2. Plomb.	3. Bismuth.

Sixième classe. — Métaux ne décomposant l'eau à aucune température, pouvant absorber l'oxygène à une certaine tempéra-

ture, et dont les oxydes sont réductibles à une température plus élevée.

1. Mercure. 2. Rhodium.

Septième classe. — Métaux ne décomposant l'eau à aucune température, n'absorbant l'oxygène à aucune température, et dont les oxydes sont très-facilement réductibles.

1. Argent.	3. Platine.	5. Ruthénium.
2. Or.	4. Palladium.	6. Iridium.

Propriétés des métaux. — On désignait autrefois sous le nom de *métaux*, tous les corps doués d'une opacité complète, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité, et possédant un éclat tout particulier, généralement connu sous le nom d'*éclat métallique*. Au point de vue chimique, leur principal caractère se déduit de leur affinité pour l'oxygène, avec lequel ils forment des composés pouvant s'unir aux acides, c'est-à-dire présentant les tendances basiques.

L'opacité des métaux n'est pas absolue; l'or, le cuivre, l'argent, amenés à l'état de feuilles très-minces, laissent passer la lumière.

L'éclat métallique même n'est pas toujours apparent: les métaux se présentent souvent sous la forme de poussière brune, noire ou grise, sans éclat, à cause de leur grand état de division; mais nous devons ajouter qu'en comprimant ces poudres avec un corps dur, comme le brunissoir, l'éclat métallique apparaît. Sous cette forme de poussière, les métaux ne jouissent qu'à de faibles degrés de la propriété conductrice pour la chaleur ou pour l'électricité; les fluides élastiques qui baignent les molécules, arrêtent la communication des fluides impondérables qui ne se meuvent que par la continuité, c'est-à-dire le contact intime de toutes les molécules.

La couleur des métaux est très-variable, et la couleur sous laquelle nous les connaissons n'est pas leur couleur propre. Des expériences très-simples prouvent que le cuivre que nous voyons rouge est rouge écarlate, que l'or que nous voyons jaune est rouge vif, que l'argent que nous croyons blanc a la couleur jaune que nous attribuons à l'or. Le zinc que nous voyons grisâtre est indigo; enfin le fer qui nous paraît gris est violet.

La plupart des métaux sont susceptibles de cristalliser; le bismuth, le cuivre, l'or, l'argent, cristallisent les uns avec une

grande facilité, les autres dans des circonstances plus difficiles à produire. Les uns cristallisent par le refroidissement même, quand ils passent brusquement de l'état liquide à l'état solide; ainsi fait le bismuth. Quelques métaux, dont le point de fusion est élevé, cristallisent lorsqu'ils se déposent lentement du sein d'une de leurs dissolutions.

Par la cristallisation, les métaux perdent deux des principales propriétés qui leur donnent, dans les arts industriels, une si grande importance; leur ductilité, leur ténacité; ils deviennent cassants.

Nous n'avons rien à dire ici de la malléabilité, de la ductilité, de la ténacité des métaux, toutes ces propriétés, plutôt physiques que chimiques, n'ayant avec les arts céramiques aucun contact immédiat. Il en sera de même de la conductibilité, de la pesanteur spécifique et de la dureté. Disons seulement en passant, que la densité des métaux est très-variable et quelle est au-dessus de celle de l'eau. Le sodium et le potassium font seuls exception; elle est pour le platine vingt-deux fois plus forte que celle de l'eau; celle du métal le plus lourd est vingt-six fois celle du métal le plus léger.

Parmi les métaux, il en est qui sont volatils; ceux-ci, qui sont au nombre de cinq, forment l'exception : ce sont le potassium, le sodium, le zinc, le cadmium, le mercure. D'autres, quoique fixes, peuvent être entraînés à l'état de vapeurs, quand on les chauffe dans un courant de gaz : ce sont l'argent, le plomb, l'antimoine. Tous les métaux sont susceptibles d'entrer en fusion à des températures plus ou moins élevées. Il existe entre eux, sous ce rapport, des différences énormes, car le mercure conserve encore état liquide à — 38 degrés, lorsqu'il faut une température d'environ 2,000 degrés pour faire fondre le platine. L'argent fond à 1,000 degrés; le cuivre à 1,090; l'or à 1,100; la fonte à 1,500; le fer doux à 1,600 ou 1,700; le manganèse au-dessus du fer.

Les métaux ne se trouvent que rarement à l'état métallique, c'est-à-dire à l'état natif. Presque toujours ce sont des produits d'art. On ne trouve guère sous la forme de métaux natifs que ceux qui, n'ayant qu'une affinité très-faible pour l'oxygène, ne peuvent éprouver d'altération de la part de l'air atmosphérique; on désigne ces métaux, l'or, l'argent, le platine, etc., sous le nom de *métaux nobles;* ce sont aussi les *métaux précieux*. Les autres se rencon-

trent plus généralement en combinaison avec l'oxygène, le soufre ou l'arsenic. Ceux de la première et de la deuxième classe se trouvent plus communément à l'état de sels, carbonates ou silicates. A cette catégorie appartiennent plus particulièrement les substances qui forment la base des poteries; nous nous en occuperons d'une manière toute particulière.

Il suffit de présenter ici quelques mots sur les principes qui dominent l'art de la métallurgie, appliqué principalement à la préparation des métaux les plus usuels. Lorsque le métal qu'il s'agit de réduire appartient à l'une des cinq dernières classes, et qu'il se rencontre dans la nature à l'état d'oxyde, on l'isole en traitant l'oxyde par le charbon à la température rouge. L'oxygène se sépare en se combinant avec le charbon pour former de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique, suivant que la réduction est plus ou moins difficile. Si le métal est à l'état de sulfure, on soumet le minerai brut à l'opération du grillage pour le transformer, sous l'influence de l'oxygène de l'air, en oxyde qu'on traite comme si le métal eût été primitivement à l'état d'oxyde.

Alliages. — Les métaux, par les combinaisons diverses qu'ils peuvent former entre eux, acquièrent des propriétés nouvelles sur lesquelles nous aurons à peine occasion de revenir. Nous ne devons donc pas nous appesantir sur ce sujet. Toutefois, nous dirons que l'or et l'argent alliés forment ce qu'on appelle l'*or vert;* on en fait usage dans la décoration des porcelaines de luxe. Le platine en alliage avec l'argent et l'or préserve ces derniers métaux contre l'altération que leur ferait subir l'hydrogène sulfuré.

Comme exemples d'alliages composés employés dans les arts, citons :

1°. L'alliage des caractères d'imprimerie, formé de plomb 4 et d'antimoine 1;

2°. Le métal fusible, formé de bismuth 8, plomb 5, étain 3;

3°. Le bronze à canons, contenant : cuivre 9, étain 1;

4°. Le métal des cloches, qui renferme : cuivre 4, étain 1;

5°. L'alliage pour les miroirs de télescopes, formé de cuivre 2, étain 1.

Par suite de la présence de l'oxygène dans l'air atmosphérique, son action sur les métaux, soit à la température ordinaire, soit à la température rouge, devra fixer notre attention d'une manière

toute particulière. Les poteries n'acquièrent celles des propriétés qui les rendent propres aux usages domestiques, que par le fait de cuissons réalisées à des températures plus ou moins élevées que doivent supporter les objets décorés. Pour comprendre et définir la plupart des réactions qui se passent sous leurs yeux, les potiers, comme les décorateurs, ont donc besoin de connaître les moindres circonstances qui accompagnent ou règlent l'oxydation des métaux.

Tous les métaux peuvent se combiner à l'oxygène, mais il en est quelques-uns qui ne sont pas susceptibles de s'y combiner directement. L'argent, l'or, le platine sont dans ce cas. On peut alors les employer pour décorer les poteries; c'est, en effet, cette propriété qui permet d'appliquer ces métaux sur les porcelaines et de les rendre fortement adhérents au moyen d'une température élevée.

OXYDES MÉTALLIQUES.

Parmi tous les corps simples que nous avons rangés dans la classe des métaux, il n'y a qu'un seul métal qui puisse absorber le gaz oxygène sec à la température ordinaire, c'est le potassium. Mais tous s'en emparent à des températures plus ou moins élevées, en formant des oxydes. Dans certains cas, la combinaison est accompagnée d'un dégagement de chaleur assez considérable pour déterminer l'incandescence : c'est ainsi que le fer et le potassium s'oxydent avec dégagement de lumière.

Si le métal est peu fusible, et que le composé qui résulte de son oxydation le soit également très-peu, l'action sera d'autant plus vive, que le métal sera réduit en poussière plus ténue. Si le métal est peu fusible et fortement agrégé, il faut que l'oxyde soit fusible ou volatil pour que l'oxydation puisse se continuer par l'action incessante de l'oxygène sur le métal. Si le métal est fusible, il faut, soit que l'oxyde ait de même une grande fusibilité, soit qu'il se réduise promptement en vapeurs; sans ces circonstances, on comprend facilement que l'action ne tarderait pas à s'arrêter.

L'air donne des résultats semblables à ceux qu'on obtient avec l'oxygène pur, seulement l'action est beaucoup moins énergique.

L'affinité de l'oxygène pour les métaux se trouve développée dans quelques circonstances, en présence, tantôt de certaines bases,

tantôt par de certains acides, par la tendance que la combinaison formée possède de s'unir au corps en présence.

C'est ainsi que les alcalis rendent plus énergique l'action de l'oxygène sur les métaux qui peuvent former des combinaisons acides. C'est ainsi qu'au contraire les acides rendent plus facilement altérables les métaux qui forment des combinaisons basiques avec l'oxygène.

L'eau, qui joue tantôt le rôle d'une base, tantôt le rôle d'un acide, rend dès lors plus facile l'oxygénation des métaux qui résistent à l'oxygène sec; c'est ce qui explique la prompte détérioration des ustensiles en fer, quand on les place dans une atmosphère humide. Nous aurons plus tard et souvent occasion de nous préoccuper de l'action que le fer métallique ou la fonte peuvent exercer sur les pâtes dont la blancheur fait l'un des principaux mérites.

La tendance des métaux à s'unir à l'oxygène peut se mesurer au moyen de trois méthodes :

1°. Par la manière dont ils se comportent avec l'oxygène gazeux;

2°. Par la facilité plus ou moins grande avec laquelle on les ramène de l'état d'oxyde à l'état métallique;

3°. Enfin par l'action des métaux sur un oxyde déterminé : on a choisi de préférence pour faire cette étude l'eau, c'est-à-dire le protoxyde d'hydrogène.

Les résultats combinés de ces diverses méthodes d'expérimentation ont conduit les chimistes à la classification des métaux que nous avons présentée plus haut.

Comparons actuellement les réactions des oxydes que forment les divers métaux en présence de certains corps de nature analogue, nous ne tarderons pas à remarquer qu'il est facile d'établir plusieurs catégories parmi les oxydes connus.

Les uns sont basiques, les autres acides. Quelques-uns n'ont de tranché ni le caractère acide, ni la propriété basique, ils sont indifférents : ils peuvent jouer, en effet, le rôle de base par rapport aux acides puissants, en jouant au contraire le rôle d'acide par rapport aux bases énergiques; quelques-uns peuvent être considérés comme le résultat de l'union d'un acide et d'une base formés par le même métal; d'autres enfin jouissent de la singulière propriété de ne former aucune combinaison soit avec les bases, soit avec les acides.

Classification des oxydes. — On appelle ces divers oxydes : *oxydes basiques, oxydes acides, oxydes indifférents, oxydes salins, oxydes singuliers.*

Oxydes basiques. — Les oxydes qui jouissent au plus haut point de la propriété basique dérivent des métaux de la première classe; ils neutralisent les acides, verdissent le sirop de violette, ramènent au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides, et font passer au rouge-brun la couleur jaune du curcuma.

Oxydes acides. — Les oxydes acides, qu'on appelle encore acides métalliques, neutralisent les bases; quand ils sont solubles, ils rougissent la teinture de tournesol et le sirop de violette. Les acides formés par le chrome, par le manganèse, sont dans ce cas. Nous citerons encore l'acide osmique.

Oxydes indifférents. — Les oxydes indifférents ne se combinent pas, ainsi que nous l'avons dit, avec les bases; ils ne se combinent pas davantage avec les acides, mais ils peuvent former des composés dans lesquels ils jouent un rôle douteux : tels sont les oxydes de plomb, de zinc, l'alumine, qui forment avec la potasse des plombates, zincates, aluminates de potasse.

Oxydes salins. — Les oxydes salins peuvent résulter, comme l'oxyde rouge de manganèse, comme l'oxyde de fer magnétique, de la combinaison de deux degrés d'oxydation du manganèse et du fer :



$$Mn^3O^4 = Mn^2O^3 + MnO; \quad Fe^3O^4 = Fe^2O^3 + FeO.$$

Oxydes singuliers. — Le peroxyde de manganèse, le bioxyde de barium sont des oxydes singuliers, car ils ne peuvent exister dans aucune combinaison qu'à la condition ou de perdre de l'oxygène pour devenir oxydes basiques, ou d'en absorber une nouvelle quantité pour devenir oxydes acides.

Tous les oxydes sont solides à la température ordinaire. Tous sont inodores, à l'exception de l'acide osmique. Les métaux perdent de leur volatilité par leur combinaison avec l'oxygène; ils en gagnent, au contraire, en s'unissant au chlore. Les oxydes volatils sont rares; aussi citerons nous l'oxyde d'antimoine et l'acide osmique.

Propriétés des oxydes métalliques. — Les métaux de la première section donnent des oxydes qui se dissolvent dans l'eau ; la

chaux seule, parmi ces divers composés, ne s'y dissout qu'en petite proportion : les oxydes sont plus denses que l'eau. Parmi les oxydes des métaux des autres sections, quelques-uns sont blancs, d'autres présentent des colorations variées.

Ces substances fournissent au peintre en couleurs vitrifiables de porcelaine la plupart des matières colorantes dont il fait usage. Tous les oxydes, en effet, qui peuvent, sans s'altérer et sans perdre leur coloration, supporter une chaleur assez élevée en se mêlant à des flux vitreux, pourraient être destinés à cet usage.

Action de la chaleur. — Les oxydes des cinq premières sections résistent à toutes les températures; ceux des deux dernières sont toujours décomposés. Parmi ceux des cinq premières sections, quelques-uns sont ramenés à des degrés moindres d'oxydation, mais ils ne sont jamais réduits à l'état métallique. En général, un oxyde soumis à l'action de la chaleur donne naissance à l'oxyde le plus stable que son métal puisse former en présence de l'air.

Action de la lumière. — Plusieurs oxydes, appliqués sur les tissus, se modifient sous l'influence de la lumière, soit en prenant un nouvel arrangement moléculaire, soit en perdant, par la combustion lente de l'hydrogène et du carbone de la matière organique, une partie ou la totalité de l'oxygène qu'ils renferment.

Action de la pile. — Tous les oxydes, à l'exception des oxydes terreux, peuvent être décomposés par la pile. Lorsqu'on met un oxyde en contact avec les deux pôles de la pile, on voit bientôt le métal réduit apparaître au pôle négatif. Quand le métal peut s'amalgamer, on facilite la décomposition de l'oxyde en se servant de mercure. On donne à l'oxyde, légèrement humecté, la forme d'une capsule, qu'on remplit de mercure. Cette coupelle est mise sur une plaque métallique qui communique avec le pôle positif d'une pile. Le pôle négatif communique avec le mercure. On obtient au bout d'un certain temps un amalgame qui, par la distillation, donne le métal avec lequel l'oxygène était primitivement combiné.

Action de l'oxygène. — Sous l'influence de l'oxygène sec, à la température ordinaire, les oxydes des métaux de toutes les sections paraissent inaltérables : ils n'absorbent ni ne dégagent d'oxygène; sous l'influence d'une température élevée, plusieurs oxydes absorbent de l'oxygène pour se transformer en ceux des oxydes qui sont plus stables dans les conditions de l'expérience. A la température

ordinaire, si l'eau doit intervenir dans la réaction, l'oxygène peut être alors absorbé très-facilement; nous citerons les protoxydes de fer et de manganèse, qui se transforment en oxydes d'un degré d'oxydation supérieur.

Action de l'hydrogène. — L'hydrogène réduit sous l'influence de la chaleur les oxydes des métaux des cinq dernières classes; il faut toutefois excepter l'oxyde de manganèse et l'oxyde de chrome. Les oxydes de la première et de la deuxième section résistent complétement. Les peroxydes des métaux de cette classe sont ramenés à l'état de protoxyde; il se fait du protoxyde et de l'eau qui s'y combine: il faut excepter le bioxyde de calcium, qui donne un dégagement de vapeur aqueuse et de la chaux vive anhydre, parce que l'hydrate d'oxyde de calcium n'existe pas à la température de la réduction. Le peroxyde de manganèse est réduit à l'état de protoxyde. Les métaux des autres classes se réduisent facilement par l'hydrogène, même à des températures assez basses; l'oxyde de fer se réduit vers 360 degrés. Dans tous les cas, les métaux ainsi régénérés sont purs. Si la température n'a pas été suffisante pour réunir les molécules par la fusion, le métal conserve l'état pulvérulent, et, sous cette forme, il peut absorber avec incandescence l'oxygène atmosphérique pour régénérer l'oxyde qui l'a produit. Le fer donne ainsi du *fer pyrophorique*.

Action du carbone. — L'action du carbone sur les oxydes est analogue à celle de l'hydrogène : de plus, il réduit les oxydes de chrome et de manganèse, ainsi que la potasse et la soude qu'il ramène à l'état métallique.

Le carbone, dans son action sur les oxydes, produit ou de l'acide carbonique, ou de l'oxyde de carbone, suivant la quantité du métalloïde employé, suivant l'affinité du métal pour l'oxygène, suivant enfin la température à laquelle on opère.

Si l'oxyde est facile à réduire, comme les oxydes de cuivre et d'argent, si l'on opère à de basses températures, on n'a que de l'acide carbonique.

Si la réduction ne s'opère qu'à des températures très-élevées, de même que si le charbon est en excès, il se fait de l'oxyde de carbone.

Dans quelques conditions de température, on obtient à la fois de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. C'est ainsi qu'avec

l'oxyde de fer et le charbon, on obtient un dégagement simultané de ces deux gaz.

Les oxydes des dernières classes se réduisent aisément, même à des températures assez basses. L'action varie notablement, du reste, avec l'état d'agrégation du charbon et de l'oxyde employés. Dans beaucoup de circonstances l'oxyde de carbone peut agir lui-même comme réducteur. Nous verrons en conséquence l'influence que ce gaz peut exercer sur les oxydes qui, combinés avec la silice, forment la base des poteries que nous étudierons plus loin.

Action du chlore. — Le chlore décompose la plupart des oxydes et produit des chlorures métalliques en se substituant à l'oxygène des oxydes. Avec le chlore et les oxydes secs, on obtient un chlorure et de l'oxygène:



$$CaO + Cl = ClCa + O.$$

Cependant la glucine, l'alumine, la thorine, l'yttria, ne sont décomposés par le chlore que sous l'influence simultanée du chlore et du carbone à la température rouge. Les oxydes basiques sont ceux qui se décomposent le plus facilement. En présence de l'eau, l'action est plus complexe : une dissolution concentrée de potasse donne avec un courant de chlore un mélange de chlorate de potasse et de chlorure de potassium. Une dissolution étendue du même oxyde donne dans les mêmes conditions un mélange d'hypochlorite de potasse et de chlorure de potassium.

Action du soufre. — L'affinité du soufre pour le métal et pour l'oxygène rend très-énergique l'action que ce corps exerce sur les oxydes métalliques; il se forme des sulfures métalliques, et tantôt de l'acide sulfureux, tantôt de l'acide sulfurique. La réaction est souvent accompagnée de lumière.

Le soufre et l'oxyde d'argent chauffés ensemble, même à de basses températures, produisent une véritable explosion. Avec le soufre et l'oxyde de mercure, l'explosion est dangereuse, surtout si l'on fait l'expérience avec une quantité de matière considérable; il se forme du sulfure de mercure et de l'acide sulfureux, qui tous deux, à la température de l'expérience, affectent l'état gazeux. Avec l'oxyde de cuivre, le phénomène n'est accompagné que d'incandescence, il se forme de l'acide sulfureux et du sulfure de cuivre. En broyant simplement un mélange de soufre et de peroxyde de

plomb, le mélange s'enflamme; il se forme de l'acide sulfureux et du sulfure de plomb.

Avec les métaux de la première classe, il se produit de l'acide sulfurique, qui se combine avec l'oxyde alcalin pour former un sulfate, en même temps qu'il y a formation de polysulfure. Si la température n'est pas élevée, on a des polysulfures et des hyposulfites. Le soufre en suspension dans l'eau transforme rapidement les oxydes des métaux de la première classe, solubles dans l'eau; la potasse et la baryte, par exemple, donnent avec la fleur de soufre un mélange de polysulfure et d'hyposulfite de potasse ou de baryte.

Les oxydes de la deuxième section ne sont pas attaqués par le soufre.

Action du phosphore. — L'action du phosphore est analogue à celle du soufre. Nous la résumerons en quelques mots.

Avec les oxydes des métaux de la première classe le phosphore forme un mélange de phosphure et de phosphate alcalin; avec ceux de la deuxième classe, il n'y a pas d'action; avec ceux de la troisième, il y a formation d'un phosphure et d'un phosphate. Avec les oxydes des métaux qui sont rangés dans les autres classes, il y a formation d'acide phosphorique et de phosphure, si ces derniers peuvent exister à la température de l'expérience. Ces réactions sont vives et généralement accompagnées de chaleur et de lumière.

Si l'on fait intervenir l'eau dans la réaction, les résultats ne sont plus les mêmes, parce que les phosphures ne peuvent exister en présence de l'eau. On n'a que les produits de leur décomposition. L'acide phosphorique est d'ailleurs remplacé par l'acide hypophosphoreux. En résumé, toutes les fois qu'on fait agir sur les oxydes alcalins secs et chauffés des corps acidifiables, tels que le soufre et le phosphore, on obtient les oxydes les plus riches en oxygène, tandis qu'on obtient, au contraire, les combinaisons les moins oxygénées quand on fait intervenir l'eau dans la réaction.

Action des métaux. — L'action des métaux sur les oxydes peut être déduite de leur affinité pour l'oxygène; l'expérience prouve que cette action donne lieu, sans exception, aux phénomènes suivants :

1°. Réduction de l'oxyde employé déterminant l'oxydation du métal mis en présence;

2°. Oxydation du métal employé et formation simultanée d'un

alliage résultant de l'union du métal réduit avec l'excès du métal réducteur;

3°. Réduction d'une partie de l'oxyde employé et formation d'une combinaison nouvelle entre les deux oxydes qui se trouvent en présence;

4°. Transformation de l'oxyde employé en un oxyde d'un degré d'oxydation inférieur qui demeure libre ou se combine avec l'oxyde formé.

Le potassium et le sodium, qui ont une très-grande affinité pour l'oxygène, décomposent presque tous les oxydes métalliques.

Dans tous les cas, l'énergie de l'action dépendra de la division des matières employées et de la stabilité de l'oxyde mis en expérience.

Action de l'eau. — L'eau peut agir sur les oxydes de diverses manières; elle s'unit au plus grand nombre d'entre eux pour former des composés plus ou moins stables désignés sous le nom d'*hydrates*. Aussi les protoxydes de potassium, de sodium, de barium, de strontium, forment avec l'eau, des composés que la chaleur la plus élevée de nos fourneaux ne saurait détruire; l'hydrate de cuivre, au contraire, se détruit au sein même de l'eau qui l'a formée, quand on élève sa température à 100 degrés. L'eau décompose plusieurs oxydes, lorsque ces oxydes peuvent former des hydrates d'oxydes moins oxygénés très-stables; c'est ainsi que les peroxydes de potassium et de sodium se transforment en hydrates de protoxydes par leur contact avec l'eau. Enfin, dans quelques circonstances, l'eau se trouve elle-même décomposée, lorsque l'oxyde qui peut résulter de la réaction doit être plus stable que l'oxyde avec lequel on l'a mis en contact; c'est ainsi que les protoxydes de fer, de manganèse et d'étain sont transformés par ce liquide en oxydes plus oxygénés.

Préparation des oxydes métalliques. — Nous verrons dans la suite de ces Leçons le besoin, pour la fabrication des poteries ou pour les arts qui s'y rattachent, de préparer un grand nombre d'oxydes. Nous présenterons ici, d'une manière générale, les divers procédés à l'aide desquels on les prépare, nous promettant de revenir plus au long sur cet important sujet, quand nous traiterons, à propos de l'histoire de chaque métal en particulier, des divers oxydes auxquels il peut donner naissance, et principa-

lement de ceux employés dans la décoration en couleurs vitrifiables.

Les procédés au moyen desquels on peut se procurer les oxydes sont très-variés; on obtient ces composés :

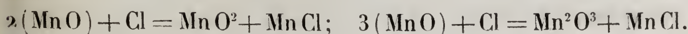
1°. Par l'action de l'oxygène ou de l'air atmosphérique sur les métaux chauffés au rouge : c'est ainsi que se préparent les oxydes de fer, de cuivre : de plomb, de zinc, d'étain, comme nous le verrons plus tard; ce procédé ne peut être employé pour la préparation des oxydes qui se décomposent à la température rouge : des raisons d'économie s'opposent à ce qu'on préfère cette méthode pour obtenir les oxydes de potassium, de sodium, de magnésium, etc., dont les métaux sont à des prix très-élevés;

2°. Par la calcination des carbonates, azotates, et quelquefois des sulfates, oxalates, etc., des oxydes métalliques qu'on veut préparer : nous verrons par la suite qu'on prépare de la sorte les oxydes de fer, de cuivre, de plomb, etc.; les métaux plus ou moins purs que le commerce livre au consommateur sont facilement transformés en oxydes combinés aux acides azotique, sulfurique, etc., quand on traite ces métaux par les acides que nous venons de nommer;

3°. Par la précipitation, c'est-à-dire par la séparation des oxydes qu'on veut préparer, des dissolutions salines dans lesquelles ils sont engagés, au moyen de la potasse, de la soude, de l'ammoniaque, etc. : les oxydes de cobalt, de nickel, de zinc, que nous emploierons plus tard dans la décoration des poteries, auront été préparés par cette méthode; dans ce cas, les oxydes sont généralement à l'état d'*hydrates;*

4°. Par l'action du bioxyde d'hydrogène sur certains oxydes hydratés ou en dissolution : ce moyen est peu employé dans les arts;

5°. Par l'action du chlore sur certains oxydes comme ceux de manganèse, de cobalt, de nickel, on obtient des degrés d'oxydation supérieurs à ceux des oxydes mis en expérience, et généralement insolubles; souvent on produit de la sorte des oxydes singuliers : dans ce cas, les proportions relatives du chlore et de l'oxyde employés font varier les résultats; avec le protoxyde de manganèse on obtient tantôt du sesquioxyde, tantôt du peroxyde de manganèse :



$$2(MnO) + Cl = MnO^2 + MnCl; \quad 3(MnO) + Cl = Mn^2O^3 + MnCl.$$

Dans cette circonstance on peut remplacer par leurs carbonates les oxydes que nous venons de citer. L'acide carbonique se dégage sous l'influence du chlore.

Cette préparation ne peut évidemment s'appliquer qu'à la fabrication de certains oxydes d'un degré d'oxydation déterminé.

Action des corps composés. — L'action des corps composés sur les oxydes métalliques est essentiellement variée ; les acides formés avec les métalloïdes ou les métaux se combinent avec les oxydes basiques; par la réunion de ces composés, il se forme des sels, classe très-nombreuse de corps sur lesquels nous reviendrons très-longuement.

CHLORURES MÉTALLIQUES.

Nous avons vu que les métaux étaient attaqués par l'oxygène dans des conditions que nous avons étudiées avec assez de détails à cause de l'étude des oxydes que nous avons à faire, et sur laquelle nous reviendrons encore; l'action du chlore sur ces corps ne présente pas moins d'intérêt; il en résulte des composés auxquels on donne, ainsi que nous l'avons dit plus haut, le nom de *chlorures*. Ces corps jouent dans l'industrie que nous étudions, surtout dans la partie qui s'occupe de la décoration, un rôle très-important. Nous nous y arrêterons quelques instants.

Le chlore agit sur les métaux avec beaucoup plus d'énergie que ne le fait l'oxygène; tous les métaux, sans exception, sont attaqués par ce gaz, même à froid : dans un grand nombre de cas, on observe un dégagement de chaleur et de lumière.

Le potassium s'enflamme dans un flacon de chlore sec; l'antimoine en poudre projeté dans une atmosphère de chlore brûle avec vivacité, chaque grain produisant une étincelle très-brillante. Ceux des métaux qui ne peuvent s'enflammer dans le chlore, y brûlent, comme le mercure, quand on élève leur température au degré convenable. Dans tous les cas, que l'action soit lente ou rapide, le métal se transforme en chlorure.

Les chlorures sont fusibles ou volatils; l'action se prolonge tant qu'il y a du métal, si le chlore est en quantité suffisante.

L'action des métaux sur l'acide chlorhydrique permet de classer ces métaux par rapport à leur affinité pour le chlore, ainsi que l'eau nous a permis de le faire à l'égard de leur affinité pour l'oxygène.

En passant en revue toutes les classes, on établit ces relations :

1°. Les métaux de la première classe décomposent à froid le gaz chlorhydrique ; leurs protoxydes sont complétement décomposés par le chlore à l'aide de la chaleur.

2°. Les métaux de la deuxième classe, en exceptant le magnésium, décomposent l'acide chlorhydrique ; leurs oxydes ne sont décomposés par le chlore à aucune température.

3°. Les métaux de la troisième classe ne décomposent l'acide chlorydrique qu'à l'aide d'une température assez élevée.

4°. Les métaux de la quatrième, de la cinquième et de la sixième classe ne peuvent décomposer l'acide chlorhydrique qu'avec le concours de l'oxygène et de l'eau ; leurs chlorures sont indécomposables par la chaleur.

5°. Les métaux de la septième classe ne décomposent l'acide chlorhydrique dans aucune circonstance ; leurs chlorures sont décomposés par la chaleur, moins celui d'argent.

Classification des chlorures métalliques. — Les chlorures présentent, les uns vis-à-vis des autres, des propriétés tranchées qui permettent de les diviser en *chlorures basiques, chlorures acides, chlorures indifférents* et *chlorures salins*. On ne connaît encore jusqu'à ce jour aucun oxyde qui corresponde aux oxydes singuliers.

Propriétés des chlorures métalliques. — Les chlorures sont presque tous solides à la température ordinaire ; cependant quelques-uns sont liquides et quelques-uns, parmi ceux-ci, très-volatils.

Tous les chlorures, même ceux qui sont liquides, sont plus pesants que l'eau. Les chlorures ont une saveur variable ; celui d'argent, complétement insoluble, n'en possède aucune.

Tous les chlorures sont fusibles, presque tous sont volatils, à des températures convenablement choisies ; ceux qui paraissent l'être le moins se subliment, d'une manière évidente, dans un courant de gaz. Ils sont inaltérables par la chaleur, moins ceux de la dernière classe ; il faut toutefois excepter le chlorure d'argent. Quelques perchlorures perdent dans cette circonstance une partie de leur chlore ; ils sont ramenés à l'état de protochlorures.

Action de la pile. — L'électricité décompose tous les chlorures, le chlore se rend au pôle positif et le métal au pôle négatif. C'est le moyen dont on s'est servi pour préparer les métaux de la seconde classe dont les oxydes sont si réfractaires.

Action de la lumière. — La lumière agit sur quelques chlorures, notamment sur le chlorure d'argent qu'elle colore en violet-brunâtre.

Action des corps non métalliques. — Le carbone, l'azote, le bore, le silicium, sont sans action sur les chlorures; ces deux derniers corps n'agissent que dans le cas où les chlorures sont décomposables par la chaleur.

L'hydrogène décompose les chlorures à des températures plus ou moins élevées, à l'exception des chlorures des métaux de la première et deuxième classe. Il se forme de l'acide chlorhydrique et le métal est mis à nu. Le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic n'exercent aucune action sur les métaux des deux premières classes.

Action des métaux. — L'action des métaux sur les chlorures est très-nette. Les métaux de la première section décomposent les chlorures des métaux des classes suivantes; on a mis à profit cette propriété pour la préparation des métaux terreux. On se sert du mercure pour obtenir l'argent métallique des chlorures exploités dans les mines d'Amérique. Nous verrons comment on prépare l'argent en poudre au moyen du zinc en grenailles et du chlorure d'argent.

Action de l'eau. — Tous les chlorures, à l'exception des sous-chlorures de mercure, du sous-chlorure de cuivre, du chlorure d'argent, sont solubles dans l'eau; quelques-uns la décomposent à froid : ce sont les chlorures de bismuth et d'antimoine; d'autres la décomposent à chaud : ce sont les chlorures de magnésium, de fer, d'aluminium; d'autres enfin ne sont décomposés ni à froid, ni à chaud; mais le chlorure d'étain, qui seul ne décompose pas l'eau, la décompose quand il est en mélange avec le chlorure d'antimoine.

Action des acides. — Si l'on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur du chlorure de potassium ou de sodium réduit en poudre, il y a combinaison pure et simple; mais si l'on chauffe, il se forme, par suite d'une décomposition réciproque, des sulfates, du chlore et de l'acide sulfureux :



$$\mathrm{Cl\,Na} + 2(\mathrm{SO^3}) = \mathrm{SO^3,\ Na\,O} + \mathrm{Cl} + \mathrm{SO^2}.$$

L'acide sulfurique hydraté décompose les chlorures en formant du sulfate et de l'acide chlorhydrique. Nous avons vu que c'était au

moyen de cette réaction qu'on préparait tout l'acide chlorhydrique employé dans les arts.

L'acide chlorhydrique se combine à quelques chlorures pour former des *chlorhydrates de chlorures*.

L'acide azotique transforme, surtout à chaud, les chlorures en azotates, en dégageant du chlore et de l'acide azoteux.

Si l'on chauffe les acides borique ou silicique anhydres avec les chlorures de potassium ou de sodium secs, il ne se manifeste aucune réaction; mais, si l'on fait intervenir la vapeur d'eau dans l'expérience, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et le sodium ou le potassium oxydés se combinent à l'acide pour former du silicate et du borate de soude ou de potasse. Nous verrons que c'est à la faveur d'une décomposition de ce genre que le sel marin projeté dans les fours, à la fin de la cuisson des grès, doit de se transformer avec la silice des silicates multiples d'alumine, de chaux et de fer, en silicate d'alumine et de soude qui forme vernis sur la poterie et lui donne le brillant que le commerce réclame.

Action des bases. — Les bases oxygénées se comportent avec les chlorures exactement comme avec les sels. Nous aurons à revenir plus tard sur cette action qui mérite notre attention. Nous terminerons en disant que les chlorures se combinent souvent entre eux, de manière à former des sels doubles auxquels on donne le nom de *chlorosels*. On doit ranger dans cet ordre les combinaisons que forment avec les chlorures alcalins, les chlorures d'or, de platine, de mercure, et d'étain.

PRÉPARATION DES CHLORURES MÉTALLIQUES. — Plusieurs procédés peuvent être employés pour la préparation des chlorures.

1°. L'action directe du chlore sur le métal. Les motifs qui limitent l'emploi du métal dans la préparation des oxydes, s'opposent encore à la préparation des chlorures par cette voie souvent coûteuse. Cependant on prépare ainsi les chlorures d'étain et d'antimoine : le chlore traverse un tube de porcelaine ou de verre dans lequel on a placé le métal à tranformer en chlorure.

2°. L'action de l'eau régale sur le métal peut être rapprochée de celle du chlore; nous avons dit que le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique agissait principalement à raison du chlore qui se dégageait par suite de leur altération réciproque. On prépare ainsi les chlorures de platine, d'or.

3°. Lorsqu'on traite un oxyde au rouge par un courant de chlore, on obtient, avec un dégagement d'oxygène, la formation d'un chlorure :



$$Cl + CaO = ClCa + O.$$

Lorsque l'oxyde résiste à l'action du chlore seul, il est décomposé par les affinités simultanées du chlore pour le métal, et de l'oxygène pour le carbone. C'est ainsi que l'on prépare les chlorures d'aluminium, de titane, etc.

4°. Les métaux des trois premières classes sont transformés en chlorures par l'acide chlorhydrique : nous emploierons cette marche pour préparer les chlorures de fer, de zinc, etc.; appliquées à la préparation des chlorures alcalins, ces méthodes seraient trop dispendieuses :



$$M + ClH = ClM + H.$$

5°. On remplace le métal par l'oxyde correspondant, et la dissolution s'opère avec la même facilité; il se forme un chlorure, et l'eau prend la place de l'hydrogène qui se dégage dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur le métal :



$$MO + ClH = ClM + HO; \quad MO^2 + 2(ClH) = MCl^2 + 2(HO).$$

6°. Si les sulfures, correspondant aux oxydes dont nous venons de parler, sont dans le commerce à des prix très-bas, comparativement à ceux des oxydes, et qu'ils soient en même temps décomposables par l'acide chlorhydrique, on leur donne encore la préférence; c'est ainsi qu'on prépare encore les chlorures de barium, de strontium et d'antimoine :



$$SBa + ClH = SH + ClBa; \quad SbS^3 + 3(ClH) = SbCl^3 + 3(SH).$$

7°. Plusieurs chlorures peuvent être obtenus par la sublimation d'un métal avec un chlorure convenablement choisi.

Nous rappellerons qu'un métal d'une classe déterminée peut décomposer les chlorures des métaux appartenant aux classes suivantes. Le chlorure de mercure peut servir à préparer le bichlorure d'étain, les chlorures d'antimoine, de bismuth et de zinc.

8°. Enfin, les chlorures qui sont insolubles dans l'eau peuvent être préparés au moyen des doubles décompositions.

Nous citerons ici, simplement pour mémoire, que l'iode et le brome forment avec les métaux des composés analogues à ceux

que forme le chlore. Nous les étudierions sous le nom d'*iodures* et *bromures métalliques*, s'ils étaient employés dans les arts céramiques ou dans les sciences qui s'y rattachent. Mais, en supposant que leur prix en permît l'usage, ils ne supportent pas assez bien la température nécessaire pour cuire les poteries, pour être employés soit à la décoration, soit à la fabrication proprement dite; et quant à servir d'intermédiaires, comme le font les chlorures, il n'y a pas, dès longtemps, à songer à leur emploi, rendu tout à fait impossible à présent à cause de leur valeur beaucoup trop élevée.

FLUORURES MÉTALLIQUES.

Les fluorures, qui se placent à côté des chlorures, nous offrent un intérêt plus sérieux quoique encore bien limité. Cependant nous avons vu que le fluorure de calcium servait à préparer l'acide fluorhydrique dont les graveurs sur verre font usage; nous avons dit qu'on se sert du même acide pour analyser les pâtes et glaçures. Or, dans l'action de l'acide fluorhydrique sur les matières, il se forme, en même temps que le fluorure de silicium, des fluorures alcalins et terreux. Nous devons faire ici une étude générale qui nous sera rendue bien simple par ce que nous avons dit des oxydes et des chlorures.

Les fluorures présentent aux papiers colorés des réactions acides ou basiques prononcées; les fluorures doubles sont en conséquence nombreux et faciles à préparer. Ils sont solides; on n'en connaît qu'un seul qui soit liquide, c'est le fluorure de titane. Ils sont tous fusibles à des températures plus ou moins élevées; quelques-uns sont très-volatils.

L'oxygène, l'hydrogène, le phosphore et le soufre exercent sur les fluorures une action équivalente à celle qu'ils exercent sur les chlorures. Le carbone, l'azote, le chlore, le brome et l'iode n'exercent aucune action, si ce n'est que ces trois derniers peuvent transformer quelques protofluorures en perfluorures, et chlorures, bromures, iodures. Cependant le chlore paraît décomposer les fluorures de mercure et d'argent. Le bore et le silicium peuvent décomposer quelques fluorures des dernières classes en formant des fluorures de bore et de silicium. Les métaux sont capables de se substituer les uns aux autres dans les fluorures; il peut en résulter quelquefois des fluorures doubles.

L'action que l'eau doit exercer sur les fluorures est variable suivant la nature du métal qui se trouve en combinaison avec le fluor. Les fluorures terreux sont insolubles; le fluorure d'argent est soluble. Les fluorures alcalins, en dissolution dans l'eau, se détruisent par l'évaporation. Il se forme un fluorhydrate de fluorure alcalin qui cristallise, et l'eau prend une réaction alcaline. Les acides décomposent facilement à froid les fluorures solubles, ils n'agissent que lentement, au contraire, sur les fluorures insolubles. A chaud, l'acide sulfurique, au maximum de concentration, décompose tous les fluorures. Nous avons vu que l'action de cet acide sur le fluorure de calcium dégageait de l'acide fluorhydrique.

Les fluorures simples ont une grande tendance à s'unir pour former des fluorures doubles.

On prépare les fluorures par des procédés qui rappellent ceux qu'on peut employer pour la préparation des chlorures; toutefois, ils sont moins nombreux, puisqu'on ne connaît pas le fluor à l'état de liberté.

SULFURES MÉTALLIQUES.

Nous présenterons, pour terminer les généralités auxquelles doit nous conduire l'action des métalloïdes sur les métaux, quelques observations sur la nature des composés qui résultent de l'union du soufre avec les métaux des différentes classes. Ces composés rappellent, par l'ensemble de leurs caractères, ceux que forme l'oxygène avec ces mêmes métaux. Dans un grand nombre de cas, l'action, nulle à froid, devient des plus vives quand on élève la température; elle est alors accompagnée de chaleur et de lumière. Le potassium, le cuivre, le fer, l'argent, le plomb, se combinent très-facilement avec le soufre, quand on arrive à la température convenable. L'expérience avec le mercure n'est pas sans danger, si l'on met en présence des poids assez considérables de mercure et de soufre. Ajoutons ici que quelques métaux résistent cependant à l'action du soufre : l'or, le platine, le zinc sont dans ce cas.

Les observations qui précèdent ne s'appliquent à l'action du soufre et des métaux que lorsqu'ils sont secs. Il ne se produit rien à froid; mais si l'on rend le mélange humide, il se fait graduellement une combinaison avec dégagement de chaleur. Le fer et le

cuivre en limaille, mêlés en pâte avec de la fleur de soufre convenablement humide, se transforment en sulfures métalliques.

Propriétés des sulfures métalliques. — La plupart des sulfures sont colorés, quelques-uns même possèdent des teintes très-riches qui les font employer dans les arts décoratifs. Les monosulfures des cinq premières classes sont indécomposables par la chaleur; ils sont volatils, et généralement leur volatilité se trouve supérieure à celle des métaux qu'ils contiennent. Quelques sulfures sont volatils au-dessous de la température rouge, comme les sulfures de mercure et d'arsenic. En général, les sulfures varient de formes et de couleur avec la méthode dont on a fait usage pour les préparer. Préparés par voie sèche, les sulfures d'antimoine sont gris; préparés par voie humide, ils sont jaunes. Le sulfure de mercure, préparé par voie sèche, est rouge-cinabre; celui qu'on obtient par précipité possède une couleur noire.

Tous les sulfures de la première classe sont solubles dans l'eau; si les sulfures contiennent équivalents égaux de soufre et de métal, le sulfure n'est pas coloré. Ils deviennent jaunes ou rouge-brun, si le soufre entre dans la combinaison pour 2, 3 équivalents et plus contre 1 de métal. Les sulfures alcalins sont vénéneux et caustiques, indécomposables par l'eau, qui les dépose intacts par évaporation.

Les sulfures des métaux de la seconde classe décomposent l'eau; il y a formation d'un oxyde et dégagement d'acide sulfhydrique.

Les sulfures des métaux de la troisième classe décomposent l'eau pour donner naissance aux mêmes réactions.

Quant aux métaux des quatre dernières sections, ils donnent des sulfures insolubles que n'altèrent ni l'eau froide, ni l'eau chaude.

L'action réciproque des corps simples et des sulfures est jusqu'à présent peu connue. Nous n'avons intérêt d'ailleurs, pour le sujet qui nous occupe, qu'à déterminer l'action de l'oxygène sur ceux qui nous seront d'un usage ordinaire; nous verrons qu'ils sont peu nombreux.

L'oxygène sec, et l'air atmosphérique, dans les mêmes conditions, décomposent tous les sulfures aux températures élevées. Les résultats sont différents avec la nature des sulfures mis en expérience. Avec le sulfure de mercure chauffé dans l'air, il se forme de l'acide sulfureux et du mercure métallique. Le sulfure

d'antimoine donne de l'acide sulfureux et de l'oxyde d'antimoine, composé très-stable. Le sulfure de plomb présente un résultat analogue : de là son emploi pour obtenir sur les poteries communes un vernis plombeux économique. Le sulfure de barium, chauffé seul au contact de l'air, absorbe l'oxygène et se transforme en sulfate de baryte ; tous les sulfures des métaux de la première section se comporteraient de même.

L'humidité modifie ces résultats ; c'est ainsi que le sulfure de fer se change en sulfate de protoxyde de fer à la température ordinaire. Si la température s'élève, il se forme de l'oxyde de fer dont la production est accompagnée d'un dégagement d'acide sulfureux.

Les sulfures des métaux de la première section, à l'état de dissolution, absorbent rapidement l'oxygène de l'air. Il se forme un polysulfure ; mais en présence de l'acide carbonique de l'air, il se fait de l'hyposulfite et du carbonate alcalins. Le sulfhydrate d'ammoniaque dépouille rapidement l'air de son hydrogène ; on ne trouve plus, dans une atmosphère confinée, que de l'azote libre.

Généralement, les oxydes que les divers métaux peuvent former, ont des sulfures qui leur correspondent : ils présentent une grande analogie de composition. On remarque donc parmi ces composés, comme parmi les oxydes, des *sulfures basiques*, des *sulfures acides*, des *sulfures indifférents*, des *sulfures salins* et des *sulfures singuliers*.

Les monosulfures de la première classe sont essentiellement basiques, les sulfures acides sont sans action sur l'eau ; ils se dissolvent instantanément, quand on les met en contact avec un sulfure basique : il en résulte des *sulfosels*.

Quelques sulfures de la troisième et de la quatrième classe jouent tantôt le rôle de sulfures acides, tantôt le rôle de sulfures basiques.

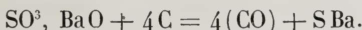
Les sulfures singuliers peuvent s'obtenir en versant une dissolution de polysulfure de potassium dans un sel formé par un métal des dernières sections. Le précipité qu'on obtient peut affecter des couleurs différentes, suivant que le sulfure de potassium est plus ou moins sulfuré.

Les sulfures alcalins se combinent avec l'acide sulfhydrique, et forment des composés solubles et cristallisables qui sont connus

sous le nom de *sulfhydrates de sulfures*. Les métaux de la première section peuvent ainsi former des *monosulfures*, des *polysulfures* et des *sulfhydrates de sulfures*.

Les monosulfures, avec un sel de plomb, donnent un dépôt noir de sulfure de plomb, sans dépôt de soufre, sans dégagement d'hydrogène sulfuré. Les polysulfures donnent un dépôt de soufre sans dégagement d'hydrogène sulfuré ; enfin les sulfhydrates de sulfure donnent un dépôt noir de sulfure de plomb accompagné d'un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Les méthodes que nous avons indiquées plus haut pour la préparation des chlorures peuvent faire présumer celles qu'on peut employer pour produire les sulfures métalliques. Nous nous bornerons à déterminer ici les circonstances dans lesquelles les monosulfures et les polysulfures se préparent. Nous aurons occasion de tirer parti de ces composés, et d'autre part nous devrons, dans quelques conditions de cuisson, éviter de les produire. Lorsqu'on calcine des sulfates avec le charbon, on obtient une combustion du carbone aux dépens de l'oxygène du sulfate qui se transforme en sulfure :



$$SO^3, BaO + 4C = 4(CO) + SBa.$$

Lorsqu'on fait intervenir de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'un sel métallique qui forme avec le soufre une combinaison insoluble, on obtient un sulfure qui se précipite :



$$SO^3, CuO + SH = SO^3, HO + SCu.$$

S'il s'agit de préparer le monosulfure de potassium, on ajoute autant de potassium au sulfhydrate de sulfure que ce dernier en renferme, on ajoute un poids correspondant de potasse :



$$SH, SK + KO = 2(SK) + HO.$$

On fait cristalliser.

Les polysulfures se préparent, soit en fondant un excès de soufre avec un alcali caustique ou carbonaté, ou même en faisant bouillir un oxyde soluble avec un excès de fleur de soufre. Dans la première expérience, il se forme un polysulfure et du sulfate. Dans la seconde, on obtient un polysulfure et de l'hyposulfite.

SELS MÉTALLIQUES.

Nous avons vu que les oxydes métalliques se combinent généralement aux acides pour former des sels. Entrons au sujet de ces composés dans les détails nécessaires pour comprendre toute la partie chimique de la fabrication et de la décoration des poteries.

Avant Lavoisier, on donnait le nom de *sels* à des corps n'ayant entre eux aucune analogie; toute matière solide, cristallisable, soluble dans l'eau, etc., recevait ce nom. Lavoisier fixa le premier la véritable nature des sels, et en donna la définition suivante :

Un sel est un composé formé par la combinaison d'un acide avec une base, dans laquelle les propriétés de la base et celles de l'acide sont plus ou moins neutralisées. On pensait à cette époque que la présence de l'oxygène était liée d'une manière intime à l'existence du sel. On ne tenait pas compte des propriétés acides des hydracides dont la composition n'était pas connue.

Berzelius, considérant que lorsqu'on met en contact un hydracide avec un oxyde métallique, il se forme toujours, avec formation d'eau, un corps binaire possédant les mêmes propriétés et les mêmes réactions que les sels, donnait à ce mot une extension plus grande; il en admettait de deux sortes : les sels binaires et les sels ternaires.

Donnant le nom de *corps halogènes* aux métalloïdes qui, se combinant immédiatement aux métaux, forment des composés binaires ayant les propriétés des sels, il désigne ceux-ci sous le nom de *sels haloïdes*. Les chlorures, bromures, iodures, fluorures, etc., résultant de l'action d'un hydracide sur les bases, composent cette classe. Il appelle, au contraire, du nom de *sels amphides* les sels qui résultent de la combinaison de deux composés binaires, comme les acides oxygénés avec les oxydes. On a donné depuis une plus grande extension au mot sel en l'appliquant indistinctement à tous les composés résultant de l'union de deux corps binaires. Ainsi, la combinaison de deux chlorures entre eux devient un chlorosel, la combinaison de deux sulfures entre eux devient un sulfosel, etc.

Ajoutons enfin qu'on peut avoir des sels formés par la réunion de deux oxysels, c'est-à-dire de deux sels ternaires oxygénés. Le sulfate d'alumine se combine au sulfate de potasse et forme de

l'alun : c'est un *sel double*. Il arrive encore qu'un oxyde se combine soit aux oxysels, soit aux sels haloïdes; les sous-sulfates de fer, de mercure, comme les oxychlorures, les oxysulfures de calcium, offrent des exemples de ces sels. Quelquefois, enfin, un oxysel peut se combiner avec un sel haloïde, comme l'azotate d'argent avec le cyanure de mercure.

Rappelons que nous posions en principe, en nous occupant de la nomenclature, que tous les sels qui ont un acide commun forment un genre dont le nom dérive de celui de l'acide, se termine en *ate* si l'acide est en *ique*, en *ite* si l'acide est en *eux*, et que le nom du sel se termine en ajoutant au nom générique le nom de la base avec laquelle le sel est combiné.

Nous devons rappeler que le nom formé de la sorte ne s'applique qu'à la seule des combinaisons de l'acide et de la base qui jouit de la neutralité. Entrons, à ce sujet, dans quelques détails qui sont d'autant plus nécessaires pour nous, que les silicates sont généralement insolubles, et que la neutralité du sel ne peut être déterminée par les papiers à réactifs employés dans les expériences fondamentales.

On a donné d'abord le nom de sels neutres aux composés salins dans lesquels les propriétés respectives de l'acide et de la base se trouvent neutralisées. Comme nous venons de le faire pressentir, l'expression de sel neutre a dû prendre une autre signification.

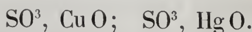
On reconnaît pour les substances solubles le moment où la neutralité se trouve complète, à l'aide des substances colorées dont les acides et les bases modifient les colorations.

L'expérience prouve que le tournesol, le sirop de violette, la teinture de bois de campêche, le curcuma peuvent être employés pour reconnaître la neutralité d'une liqueur, c'est-à-dire l'instant où l'acide et la base mis en présence cesseront d'agir sur les réactifs colorés. Définissons alors ce qui se passe; supposons que nous fassions rougir du tournesol. Le tournesol est un véritable sel résultant de la combinaison d'une base avec un acide soluble et rouge. Un acide rougit le tournesol bleu, parce qu'il déplace l'acide du tournesol qui apparaît alors avec sa couleur propre. Le sulfate de potasse ne réagit plus sur le tournesol, parce que l'acide sulfurique et la potasse ont une affinité mutuelle suffisam-

ment forte pour n'agir sur aucun des éléments du principe coloré qui restent associés sans modification. S'il existait une matière colorante assez énergique pour enlever l'acide sulfurique au sulfate de potasse, la liqueur en présence de cette matière prendrait une réaction acide. Les réactifs colorés ne donnent que des indications relatives qui même, dans certaines circonstances, deviennent contradictoires. Tel sel, par exemple, peut être neutre par rapport à tel réactif coloré, alcalin, acide; ou bien acide, au contraire, par rapport à tel autre. L'azotate et l'acétate de plomb, par exemple, qui rougissent le tournesol, bleuissent l'hématine.

Les conditions les plus favorables dans lesquelles les réactifs colorés dénotent la neutralité d'une liqueur, correspondent aux actions mutuelles des acides énergiques et des bases fortes. On les emploiera certainement avantageusement pour reconnaître l'état des sels formés par les acides sulfurique, azotique, acétique, oxalique, tartrique, etc., avec la potasse, la soude, l'ammoniaque. La couleur que présente la liqueur, après qu'on y a versé du sirop de violette ou du tournesol, dénote si l'acide ou si la base est encore en excès. Ce caractère devient insuffisant lorsque le sel est le produit de la combinaison d'un acide énergique avec une base faible. On remarque, en effet, que les acides sulfurique, azotique, etc., qui sont puissants, donnent avec l'oxyde de cuivre, l'alumine, etc., bases comparativement faibles, des sels qui rougissent le papier bleu de tournesol.

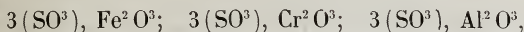
La composition que présente le composé permet d'établir la neutralité du sel. On appelle *sels neutres*, dans ce cas, ceux qui contiennent l'acide et la base dans les mêmes proportions que les sels neutres aux réactifs colorés formés par des bases fortes combinées à l'acide en question. Tous les sulfates qui contiendront dans la base le tiers de l'oxygène contenu dans l'acide, seront des sulfates neutres, parce que le sulfate de potasse, qui est parfaitement neutre aux réactifs colorés, contient dans l'acide trois fois l'oxygène de la base. Les sulfates de cuivre, de mercure sont neutres, bien qu'ils rougissent le tournesol, s'ils correspondent aux formules



$$SO^3, CuO; \quad SO^3, HgO.$$

Pour les sulfates de sesquioxyde, qui contiennent 3 équivalents d'oxygène et 2 équivalents du métal, la neutralité correspond, en

conséquence de la loi que nous venons de poser, aux formules indiquant 3 équivalents d'acide sulfurique pour 1 équivalent d'oxyde, et les formules



$$3(SO^3), Fe^2O^3;\quad 3(SO^3), Cr^2O^3;\quad 3(SO^3), Al^2O^3,$$

représenteront les sulfates neutres de peroxyde de fer, de sesquioxyde de chrome, d'alumine, etc.

Tout ce que nous venons de dire s'applique exactement à tous les sels formés par les acides, autres que l'acide sulfurique; il suffit de déterminer le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base dans le sel formé par l'acide en expérience avec une base énergique, pour déterminer la composition des sels neutres, quel que soit l'oxyde qui les forme. On trouve ainsi que les azotates et les métaphosphates contiennent dans l'acide cinq fois autant d'oxygène que dans la base; les métaphosphates et azotates de cuivre neutres auront donc pour formule et pour composition



$$AzO^5, CuO;\quad PhO^5, CuO;\ \text{etc.}$$

La composition chimique déduite des expériences, de même que de l'action des réactifs colorés, devient insuffisante à son tour pour déterminer la neutralité des sels, lorsque les acides auxquels ils doivent leur genre sont des acides faibles qui, comme les acides silicique, borique, carbonique, ne donnent, dans aucun cas, des sels neutres aux liquides colorés, et qui s'unissent aux bases énergiques en plusieurs proportions.

L'acide carbonique, par exemple, forme avec la potasse trois composés distincts



$$CO^2, KO;\quad 2(CO^2), KO;\quad 3(CO^2), 2(KO),$$

qui, tous trois, ramènent au bleu la teinture rouge de tournesol. Dans ce cas, c'est à peu près arbitrairement qu'on admet la neutralité. Pour l'exemple que nous avons choisi, quelques chimistes acceptent, comme neutre, le composé $2(CO^2), KO$, parce que c'est lui qui donne la réaction alcaline la moins tranchée : le composé CO^2, KO est alors un sous-carbonate; d'autres acceptent, comme carbonate neutre, ce même carbonate CO^2, KO, parce qu'il est plus stable que les autres: pour eux, le carbonate $2(CO^2), KO$ est un bicarbonate. Nous accepterons cette manière de voir, et nous dirons

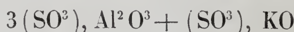
que les carbonates neutres contiennent, en général, deux fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base.

Nous avons avancé tout à l'heure que dans les sels d'un même genre, au même état de saturation, le rapport de l'oxygène contenu dans l'acide était à celui que contenait la base dans un rapport constant. Nous rappellerons que ce fait résulte évidemment de l'expérience qui nous a permis de définir la signification chimique du mot *équivalent*. En effet, dans les composés

$$AzO^5, KO; \quad AzO^5, AgO; \quad AzO^5, PbO; \quad AzO^5, CuO; \quad AzO^5, ZnO,$$

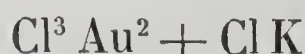
qui dénotent que les poids par lesquels l'argent, le plomb, le cuivre, le zinc se remplacent, sont équivalents, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base n'est pas modifié. Ce rapport est de 1 à 5. Si nous avions fait l'expérience avec des sulfates, nous aurions trouvé 1 à 3; ce rapport est de 1 à 2 pour les carbonates, 3 à 5 pour les phosphates, etc.

Nous avons fait voir que les corps se combinent en proportions définies, et que les proportions se mesurent par des rapports simples. Cette même loi s'applique à la combinaison des sels entre eux, qui, pour former des sels doubles, s'accouplent généralement dans le rapport d'équivalents égaux. La formule



$$3(SO^3), Al^2O^3 + (SO^3), KO$$

représente la composition de l'alun, formé par 1 équivalent de sulfate de potasse et par 1 équivalent de sulfate d'alumine; de même,



$$Cl^3Au^2 + ClK$$

est la formule du chlorure double d'or et de potassium; etc.

Lorsque les sels, en cristallisant dans l'eau, prennent une certaine quantité de ce liquide, on observe de même une relation constante et généralement simple entre l'oxygène de l'eau et l'oxygène contenu dans la base.

Terminons ce que nous avons à dire des sels par l'examen de leurs propriétés; nous trouverons l'occasion d'appliquer ces notions aux études spéciales qui termineront ces Leçons.

Propriétés organoleptiques. — Les sels sont presque tous solides; leur couleur est variable : elle dépend en général de l'oxyde qu'ils contiennent. Les alcalis, les oxydes terreux et quelques

oxydes métalliques forment des sels incolores; la plupart des oxydes métalliques, parmi lesquels nous citerons les oxydes de cuivre, de fer, de nickel, de cobalt, de chrome, de platine et d'or, sont colorés et donnent des sels colorés. Nous aurons occasion de voir que ces oxydes forment les principales ressources du peintre et du décorateur en couleurs vitrifiables.

Lorsque l'acide est coloré, le sel possède une couleur qui rappelle celle de l'acide : les ferrates, les manganates en offrent des exemples.

Les sels de protoxyde de fer sont vert-bleuâtre; ceux de sesquioxyde de fer sont jaune-rougeâtre; ceux de sesquioxyde de chrome sont vert d'herbe; ceux de cobalt sont rose-violet ou bleu-violacé; ceux de cuivre sont bleus ou verts; ceux de nickel sont verts ou blanc-verdâtre; ceux d'or sont jaunes; ceux de platine sont jaune-orangé.

La saveur des sels est souvent caractéristique et variable avec la base, mais généralement uniforme pour tous les sels formés par une même base.

Les sels d'ittrya et de glucine possèdent la saveur sucrée; ceux d'alumine sont astringents ; ceux de magnésie se caractérisent par leur amertume ; ceux de chaux, de strontiane et de baryte ont une saveur piquante. Les sels de soude jouissent d'une saveur franchement salée, quelquefois urineuse; les sels de plomb et de nickel, qui donnent une sensation sucrée, d'abord agréable, laissent un arrière-goût styptique; ceux qui n'ont aucune des saveurs que nous venons d'indiquer ont la saveur désagréable désignée sous le nom de *saveur métallique*. Quelques acides cependant modifient la saveur des bases. Ainsi les sulfites, les sulfures, entraînent une saveur qui est différente de celle des bases qu'ils contiennent.

Action de la chaleur. — La chaleur produit sur les sels des effets variables avec les acides, variables avec les bases : on ne saurait guère les exprimer d'une manière absolue. En général, les sels formés par des acides indécomposables par la chaleur et des oxydes indécomposables de même, résistent à des températures élevées; les borates, les phosphates, les silicates, formés par les protoxydes des métaux des cinq premières classes, sont inaltérables. Cependant, quoique l'acide résiste à la température élevée, les sels qu'il forme seront détruits si l'acide est volatil. Les carbo-

nates sont dans ce cas ; ils se décomposent au rouge lorsque les borates et silicates correspondants résistent sans altération.

Les sels qui contiennent beaucoup d'eau de cristallisation fondent dans cette eau quand on leur applique une chaleur même modérée ; ils éprouvent alors une *fusion aqueuse :* ce phénomène est la conséquence de la dissolution du sel anhydre dans l'eau qui l'accompagne. Par l'application prolongée de la chaleur, l'eau se dégage continuellement ; il en résulte un produit anhydre qui peut fondre à son tour et présenter la fusion *ignée*. Le phénomène de la fusion aqueuse est accompagné, souvent même précédé, d'un bruit particulier auquel on a donné le nom de *décrépitation*. Lorsqu'on projette du sel marin, du sel de cuisine sur des charbons ardents, il manifeste, au plus haut degré, cette décrépitation. On l'attribue soit à l'expansion brutale de la vapeur d'eau, que les particules cristallisées tiennent emprisonnée, soit à la répartition inégale de la chaleur entre les molécules qui concourent à former le cristal ; ces deux causes le font éclater.

La chaleur rend phosphorescents quelques sels, le fluorure de calcium, quelques sulfures, etc. Plusieurs sels et certains oxydes jettent une vive lumière lorsqu'on élève leur température lentement jusqu'au degré convenable. Ils manifestent alors des propriétés nouvelles, une grande cohésion, une résistance plus complète aux agents de dissolution. Cette incandescence est accompagnée, d'après M. Regnault, d'un changement subit qui survient dans la chaleur spécifique des corps.

Action de la lumière. — La lumière n'agit que sur quelques sels formés par les métaux des dernières sections. Nous avons déjà constaté l'altération que le chlorure d'argent subit de la part de la lumière ; de blanc, il devient brun-violâtre foncé.

Action de l'électricité. — Tous les sels sont décomposés lorsqu'on les soumet, surtout à l'état de dissolution, à l'action d'une pile électrique. Si le courant est faible, les principes constituants du sel sont séparés, l'acide se rend au pôle positif et la base se rend au pôle négatif. Si la pile est suffisamment énergique, la décomposition peut être plus profonde ; la base est souvent réduite ; le métal réduit se rend au pôle négatif, tandis qu'au pôle positif se porteront l'acide et l'oxygène devenus libres. L'acide et la base eux-mêmes peuvent être décomposés simultanément ; l'azotate

d'argent donnera, dans des conditions convenables : au pôle positif, de l'oxygène provenant de l'acide et de la base : au pôle négatif, de l'argent et de l'azote. En opérant avec le sulfate d'argent, on aurait un transport simultané, vers le pôle négatif, de soufre et d'argent ; de là formation, sur ce pôle, de sulfure d'argent. Ces diverses réactions ont été mises à profit pour obtenir artificiellement plusieurs substances cristallisées que toutes les autres méthodes employées dans les laboratoires n'avaient pu reproduire.

Action de l'eau. — L'eau produit, dans son contact avec les sels, des effets bien différents, suivant qu'on la présente soit à l'état solide, soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeur.

Lorsqu'on abandonne un sel au contact de l'atmosphère, on reconnaît que tantôt il absorbe la vapeur d'eau qu'elle renferme, formant avec l'eau qu'il condense un liquide plus ou moins dense ; que tantôt, au contraire, il perd sa transparence, et finit par se recouvrir d'une matière blanche, d'apparence farineuse. Les premiers sont désignés sous le nom de sels *déliquescents*, les seconds sont appelés sels *efflorescents*. Quelques sels efflorescents perdent dans l'air sec toute leur eau de cristallisation ; d'autres n'en peuvent perdre qu'une partie. Les sels déliquescents augmentent, les sels efflorescents diminuent de poids.

La déliquescence et l'efflorescence des sels ne sont que des propriétés relatives, car la première ne se manifeste plus dans un air sec, et la seconde dans un air saturé de vapeur d'eau ; ces propriétés semblent liées à la solubilité des sels dans l'eau.

Plusieurs sels sont complétement insolubles ; les autres se dissolvent dans un poids d'eau moindre que le leur. Dans ce dernier cas, la solubilité dépend de l'affinité qui détermine, au sein du liquide, une combinaison nouvelle, dont le point d'ébullition est plus élevé que celui de l'eau et d'autant plus haut sur l'échelle thermométrique, que la solubilité du sel sera plus grande. Le chlorate de potasse, qui, sous le poids de 61 grammes, sature 100 parties d'eau, élève le point d'ébullition à 104 degrés ; le chlorure de calcium, qui, sous le poids de 325 grammes, sature 100 grammes d'eau, en élève le point d'ébullition à 179 degrés. La cohésion que le sel possède doit exercer une influence sensible sur sa solubilité dans l'eau ; en effet, si la solubilité se trouve être proportionnelle à l'affinité, nous la voyons en raison inverse de la cohésion. Un sel dissous parce que

sa cohésion est faible, ne devra pas présenter à l'état de saturation un point d'ébullition beaucoup plus élevé que celui de l'eau pure. La solubilité des sels devient généralement plus grande avec la température, cependant il y a quelques exceptions. Ainsi le sulfate de soude est plus soluble à 33 degrés qu'à toute température supérieure. Une dissolution de ce sel, saturée à cette température, se trouble quand on chauffe davantage.

Lorsque ce sel se dissout dans l'eau, on observe tantôt dégagement de chaleur, tantôt production de froid. Si le sel est anhydre, la chaleur est due à la combinaison du sel avec l'eau qu'il absorbe. L'abaissement de la température qu'on observe, quand on opère avec des sels cristallisés, doit être attribué nécessairement à la chaleur que le sel absorbe pour passer de l'état solide à l'état liquide. Le froid produit est d'autant plus grand, que la dissolution est plus rapide et que le sel a besoin de plus de chaleur pour se dissoudre. Toutes les circonstances qui faciliteront la dissolution, détermineront un froid plus considérable. On appelle *mélange frigorifique* les mélanges de sels qui produisent ainsi dans les arts du froid artificiel.

Quatre parties d'eau et 1 partie de sel abaissent l'eau de 0 à $-1°,9$.

L'azotate d'ammoniaque, le carbonate de soude hydraté et l'eau, employés à poids égaux, abaissent la température du mélange de + 10 degrés à — 13 degrés.

On comprend les résultats qu'on doit obtenir dans les mélanges frigorifiques, si l'on remplace l'eau par la glace et mieux par la neige, qui, grâce à son plus grand état de division, fond plus vite. La neige et le sel marin, employés sous des poids égaux, donnent un froid de — 17 degrés. La neige et le chlorure de calcium, sous les poids de 2 parties de la première pour 3 du second, abaissent le thermomètre de 0 degré à — 45 degrés.

L'eau se rencontre dans les sels sous trois formes distinctes, soit à l'état d'eau d'interposition, soit comme eau de cristallisation, soit enfin comme eau de constitution.

Simplement interposée dans les feuillets qui composent les cristaux, l'eau d'interposition n'est qu'à l'état de mélange : elle s'échappe, soit par compression, soit par l'application d'une faible chaleur.

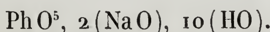
L'eau de cristallisation fait partie intégrante du sel cristallisé; elle se dégage par la chaleur ou dans le vide, et laisse un sel différent du premier par la quantité d'eau qu'il renferme, mais qui peut reprendre sa composition primitive par une nouvelle cristallisation. Les équivalents qui représentent l'eau de cristallisation sont en rapport simple avec l'équivalent du sel. Généralement, ils varient avec la température à laquelle les cristaux se sont formés.

L'eau de constitution des sels paraît liée d'une manière beaucoup plus intime avec la composition du sel que l'eau de cristallisation. Elle joue, dans ce cas, un rôle essentiel dans la constitution du corps; si nous l'enlevons, nous altérons le corps, et le phosphate de soude nous permettra de rendre évidente cette désorganisation. La formule de ce sel est



$$PhO^5,\ 2(NaO,\ HO),\ 24(HO).$$

Privé de 24 équivalents d'eau, le sel mis en contact avec l'eau s'y redissout pour produire les mêmes réactions qu'avant sa dessiccation. Chauffons assez pour faire disparaître 25 équivalents, on observe dans le sel une modification profonde et durable que nous avons indiquée; le sel mis dans l'eau cristallise et donne des cristaux dont la composition est représentée par la formule



$$PhO^5,\ 2(NaO),\ 10(HO).$$

Nous aurons, dans la préparation des oxydes et des métaux propres à décorer les poteries, à tirer parti de l'action réciproque des métaux, des acides, des oxydes et des sels sur les sels. Nous devons nous familiariser immédiatement avec ces notions. Elles trouvent naturellement leur place ici.

Action des métaux sur les dissolutions salines. — Lorsqu'on plonge dans une dissolution saline, contenant un métal appartenant à l'une des classes que nous avons indiquées et possédant pour l'oxygène plus d'affinité que celui qui se trouve dans la dissolution, ce métal se substitue, en général, à celui du sel et le *précipite;* ordinairement le métal précipité s'attache au métal précipitant, sur lequel il forme une belle cristallisation; une lame de zinc donne ainsi naissance, dans une dissolution d'acétate de plomb, à ce qu'on nomme l'*arbre de Saturne*. Nous verrons cette méthode employée pour obtenir l'argent pur, sous forme de poussière propre à la décoration de la porcelaine.

Action des acides sur les sels. — Nous supposerons tout de suite les deux cas qui peuvent se présenter : ou l'acide est identique à celui qui constitue le sel, ou bien il est différent. Lorsque l'acide est identique à celui du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action; 2° qu'il y ait facile dissolution du sel sans combinaison nouvelle; 3° qu'il y ait formation d'un nouveau sel renfermant une plus forte proportion d'acide, soit qu'il y ait formation d'un sel, soit qu'il y ait saturation de l'excès de base d'un sel basique pour former un sel neutre.

Lorsque l'acide est différent de l'acide du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action; 2° que l'acide s'unisse au sel; 3° que l'acide du sel soit expulsé.

Berthollet a généralisé de la manière suivante les circonstances dans lesquelles l'acide du sel est mis en liberté. Nous exposerons, sans les développer, ces lois de Berthollet, dont nous trouverons dans la suite de nombreux exemples.

1°. Le sel est décomposé par l'acide, toutes les fois que l'acide est plus fixe que celui que le sel renferme. Ainsi, l'acide sulfurique déplace l'acide carbonique, l'acide azotique; l'acide silicique, très-fixe même à chaud, déplace l'acide sulfurique, l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique, etc.

2°. Le sel est décomposé par l'acide, toutes les fois que l'acide forme avec la base du sel un composé non soluble ou moins soluble que l'acide expulsé. L'acide sulfurique décompose l'azotate de baryte, parce que le sulfate de baryte est insoluble. Dans une dissolution alcoolique, l'acide carbonique décompose l'acétate de potasse, parce que le carbonate de potasse est insoluble dans l'alcool.

3°. Le sel est décomposé par l'acide, toutes les fois que l'acide expulsé est insoluble ou peu soluble, si l'acide ajouté forme avec la base du sel un nouveau sel soluble. Le silicate de potasse est décomposé par l'acide sulfurique à froid, parce que l'acide silicique est insoluble, tandis que le sulfate de potasse est soluble dans l'eau. Le stannate de potasse est décomposé par l'acide sulfurique, parce que l'acide stannique est insoluble dans l'eau et que le sulfate de potasse s'y dissout avec assez de facilité.

4°. Le sel est décomposé par l'acide lorsque, tous les deux étant gazeux et doués d'affinités faibles, on fait agir le dernier en gran-

des masses par rapport à la masse du sel. Ainsi, on peut à volonté dégager l'hydrogène sulfuré d'un sulfure, par un courant prolongé d'acide carbonique, ou dégager l'acide carbonique d'un carbonate, par un courant prolongé d'acide sulfhydrique.

Action des bases sur les sels. — De même que dans l'action des acides sur les sels, il se présente ici deux cas : ou la base mise en contact avec le sel est identique avec celle que le sel renferme, ou bien elle est différente. Si la base est identique à celle du sel, il peut arriver : 1° qu'il n'y ait pas d'action; 2° qu'il y ait simple dissolution; 3° qu'il y ait formation d'un sel nouveau par la saturation de l'acide, soit sous-sel si le sel était primitivement neutre, soit sel neutre si le sel était primitivement acide.

Si la base n'est pas celle du sel employé, il peut arriver : 1° qu'il n'y ait pas d'action; 2° qu'il y ait simple dissolution; 3° que la base ajoutée déplace la base saturée par l'acide du sel.

Berthollet a posé les principes suivants :

1°. Le sel est décomposé par la base, toutes les fois que la base qu'on ajoute est plus fixe que la base du sel. La potasse dégage l'ammoniaque du sulfate d'ammoniaque.

2°. Le sel est décomposé par la base, toutes les fois que la base du sel pourra former avec l'acide du sel un composé non soluble ou peu soluble. La baryte décompose le sulfate de potasse, parce que le sulfate de baryte n'est pas soluble.

3°. Le sel est décomposé par la base, toutes les fois que la base du sel forme un composé peu soluble et que la base ajoutée forme avec l'acide du sel un composé soluble. La potasse décompose le sulfate de magnésie, parce que la magnésie n'est pas soluble dans l'eau et que le sulfate de potasse s'y dissout.

4°. Le sel est décomposé même par une base insoluble, lorsque l'énergie de cette base est plus considérable que celle de la base qui est engagée dans la combinaison.

Action réciproque des sels les uns sur les autres. — Lorsqu'on mélange deux sels, il peut arriver ou que les sels se combinent pour former un sel double, ou qu'ils se décomposent mutuellement. Nous distinguerons dans l'action mutuelle des sels qui se décomposent, savoir : 1° l'action des sels les uns sur les autres, sans intermédiaire d'aucun véhicule, c'est-à-dire leur action à l'état sec et sous l'influence d'une température plus ou moins élevée;

2° l'action des sels dissous dans un même liquide; 3° l'action des sels insolubles.

A. Lorsque deux sels de genres différents et de bases différentes sont exposés à des températures qui ne décomposent ni leur acide, ni leur base, il y aura décomposition si l'acide de l'un peut former avec la base de l'autre un sel plus volatil ou plus fusible que ceux qui existent. Le chlorhydrate d'ammoniaque et le carbonate de chaux forment du carbonate d'ammoniaque et du chlorure de calcium. Le chlorure de calcium et le sulfate de baryte donnent naissance à du sulfate de chaux et du chlorure de barium plus fusible que le chlorure de calcium.

Quelquefois, il n'y a pas d'action mutuelle; il en résulte simplement des composés doubles : c'est ainsi que les poteries et les verres peuvent être considérés comme des silicates doubles.

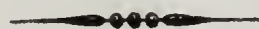
B. Lorsqu'on mêle deux sels solubles qui, par suite de l'échange de leurs bases et de leurs acides, peuvent former un sel insoluble ou peu soluble, l'échange se fait, et le composé le moins soluble se précipite. La décomposition des deux sels, en présence d'une quantité d'eau non suffisante pour dissoudre le moins soluble, n'est qu'une conséquence de ce principe. L'azotate de baryte et le sulfate de potasse réagissent de manière à former du sulfate de baryte insoluble et de l'azotate de potasse. Une dissolution concentrée de chlorure de potassium et d'azotate de soude abandonne, dans un certain état de température, des cristaux de chlorure de sodium, peu solubles comparativement à l'azotate de potasse dont l'élévation de température augmente beaucoup la solubilité.

C. On doit à Dulong une observation importante sur l'action réciproque des carbonates alcalins et des sels insolubles. Les carbonates alcalins solubles décomposent par la voie humide, comme par la voie sèche, tous les sels insolubles dont l'oxyde peut former, avec l'acide carbonique, un carbonate insoluble. Il résulte de ce principe un moyen facile de reconnaître la nature de certains sels qui ne se dissolvent ni dans l'eau pure, ni dans les acides. Il suffit de les faire bouillir avec du carbonate de potasse et de filtrer. La liqueur contient l'acide primitivement combiné dans le sel à l'oxyde qu'on retrouve sur le filtre à l'état de carbonate.

Les généralités dans lesquelles nous venons d'entrer nous permettront de suivre avec plus de facilité l'étude des divers métaux

et de leurs composés dont nous serons appelés à faire usage. Fidèle à la méthode que nous avons suivie jusqu'ici, nous n'insisterons, tout en conservant une marche philosophique, que sur ceux des métaux et celles de leurs combinaisons qui nous devront être immédiatement utiles.

Nous étudierons les métaux en suivant l'ordre des classes que nous avons précédemment établies.



SIXIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

Potassium; potasse; chlorure, fluorure de potassium; sels de potasse carbonate, sulfates, azotate, borates, silicates. — Sodium; soude chlorure de sodium; sels de soude; carbonates, sulfates, azotate borates, silicates. — Barium; baryte; chlorure de barium; sels d baryte; sulfate, azotate. — Calcium; chaux; chlorure, fluorure de calcium; sels de chaux; sulfate, azotate, carbonate, silicates, phosphate — Magnésium; magnésie, chlorure de magnésium; sels de magnésie sulfates, carbonates, silicate, phosphate.

SUITE DES MÉTAUX.

POTASSIUM ET SELS DE POTASSE.

Potassium. — Le potassium, découvert en 1807 par Davy, es solide à la température ordinaire; mais il est tellement altérable que, sous forme métallique, il n'a reçu jusqu'à ce jour aucun application. Il présente, au contraire, les propriétés les plu utiles, lorsqu'il est en combinaison avec l'oxygène, constituant pou le verrier comme pour le fabricant de poteries un des fondant les plus énergiques. Nous rappellerons seulement ses principale propriétés, sans nous attacher au détail des procédés à l'aid desquels on peut le préparer.

Récemment fondu dans l'huile de naphte, il possède l'éclat d l'argent, mais il se ternit bientôt en prenant l'aspect du plomb légèrement oxydé. Sa cassure est nette et brillante; il est cassant o degré, de même qu'aux températures inférieures. A la température ordinaire, il est mou comme la cire, et peut se pétrir entr les doigts. C'est, après le mercure, le plus fusible de tous le métaux. Il entre en fusion à 58 degrés; il est volatil au roug sombre; sa vapeur est verte. Le poids de son équivalent, celui d l'hydrogène étant représenté par 1, se trouve égal à 39.

Il jouit d'une si grande affinité pour l'oxygène, qu'il s'oxyd au contact de l'air humide; il décompose l'eau en dégageant d

'hydrogène et se transformant en oxyde de potassium que nous onnaîtrons sous le nom de *potasse*.

Il possède de même une très-grande affinité pour le chlore, n présence duquel il s'enflamme en produisant du chlorure de otassium.

Cette affinité du potassium pour le chlore et l'oxygène a été nise à profit dans le but d'isoler quelques métaux d'affinités noins énergiques, comme le bore, le silicium, l'aluminium, le nagnésium, etc.

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGÈNE. — Le potassium, n se combinant avec l'oxygène, forme deux composés.

Peroxyde de potassium. — Le peroxyde de potassium, qui a our formule



$$KO^3,$$

e forme soit quand on chauffe le potassium avec un excès d'oxygène, soit quand on chauffe la potasse au contact de l'air ou des corps xydants dans un creuset d'argent. C'est un oxyde verdâtre, d'une exture cristalline. Il se décompose facilement, et produit avec eau de l'hydrate de potasse et de l'oxygène. L'hydrogène, le ore, le silicium, etc., le ramènent à l'état de protoxyde. Avec hydrogène, il se forme de l'eau :



$$KO^3 + 2H = HO + KO, HO;$$

vec le carbone, il se fait du carbonate de potasse :



$$KO^3 + C = KO, CO^2.$$

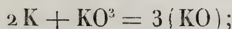
e peroxyde de potassium détone avec les matières organiques; n'a pas d'usages.

Protoxyde de potassium. — Le second degré d'oxydation du otassium est la potasse, c'est-à-dire le protoxyde de potassium. On connaît sous deux états différents, soit anhydre, soit hydraté.

On l'obtient dans le premier état :

1°. En mettant en présence 39 de potassium et 8 d'oxygène;

2°. En mélangeant 2 équivalents de potassium et 1 équivalent e peroxyde :



$$2K + KO^3 = 3(KO);$$

3°. Enfin, en mêlant 1 équivalent d'hydrate de potasse avec

1 équivalent de potassium :



$$KO, HO + K = H + 2(KO);$$

4°. En chauffant l'azotate de potasse.

Dans cet état, la potasse est un corps solide, blanc, caustique très-avide d'eau. Les procédés de préparation sont coûteux; c'es un corps sans usage. Il n'en est pas de même de l'hydrate d potasse. Connu dans le commerce sous le nom de *potasse caus tique, potasse à la chaux, potasse à l'alcool,* suivant quelle es plus ou moins pure, il est employé soit dans les arts, soit dan les laboratoires. On l'obtient facilement au moyen du carbonat de potasse.

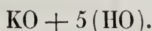
Les cendres des végétaux contiennent ce sel : on les traite pa l'eau pour enlever la plus grande partie de l'alcali formant com binaison avec les acides carbonique, sulfurique, chlorhydriqu et silicique. Les liqueurs évaporées à sec donnent un résidu qu porte le nom de *potasse calcinée* ou *salin.* Les essences de boi ne contiennent pas toutes les mêmes poids de salin. D'aprè M. Berthier, les salins de chêne, de tilleul, de bouleau, de sapi et de pin contiennent :

	CHÊNE.	TILLEUL.	BOULEAU.	SAPIN.	PIN.
Potasse et plus ou moins de soude............	64,10	60,24	79,50	65,40	47,00
Acide carbonique	24,00	27,42	17,00	30,20	20,75
Acide sulfurique.......	8,10	7,53	2,30	3,10	12,00
Acide chlorhydrique....	0,10	1,80	0,20	0,30	6,60
Acide silicique.........	0,20	1,61	1,00	1,00	1,33

On fait dissoudre le salin dans l'eau bouillante, on évapore jus qu'à cristallisation; les sulfates et chlorures moins solubles se dé posent. On décante et on mélange avec l'hydrate de chaux. Le lois de Berthollet permettent de comprendre ce qui se passe. L carbonate de chaux est insoluble; il se précipite : la potasse étan soluble reste dans la liqueur. On décante, et l'évaporation de l partie claire donne un résidu que le commerce accepte sous l

nom de *potasse à la chaux*. Veut-on purifier la potasse des sels de potasse avec lesquels elle est encore mêlée, on la fait dissoudre dans l'alcool, qui ne dissout que l'hydrate de potasse. On a de la sorte par une nouvelle évaporation la *potasse à l'alcool*. L'hydrate de potasse contient dans cet état encore quelque peu de carbonate de potasse.

Pour obtenir la potasse à l'état de pureté complète, on la prépare avec du carbonate parfaitement pur et de l'hydrate de chaux également pur. Dans cet état, c'est une masse blanche très-caustique, très-avide d'eau, déliquescente, fusible vers 400 degrés, volatile à la température d'environ 1000 degrés. Une dissolution très-concentrée laisse déposer des cristaux de composition définie qui se représente par la formule



$$KO + 5(HO).$$

Soumis à la chaleur, cet hydrate devient KO, HO en perdant 4 équivalents d'eau. La potasse agit sur un grand nombre de matières animales et végétales, telles que le poil, la soie, la peau, etc.; elle saponifie les corps gras.

Elle sert de réactif précieux dans les recherches d'analyse; elle permet de séparer de leurs dissolutions un grand nombre d'oxydes. Nous l'emploierons pour attaquer par voie sèche presque tous les silicates dont nous aurons à faire l'analyse; c'est le moyen dont on se sert pour les rendre solubles dans les acides. Nous aurons à la reconnaître dans presque toutes les roches, dans le feldspath, dans le kaolin, dans les argiles. Elle se trouve en assez grande quantité dans les terres labourables qui la tiennent de l'altération des roches et la transmettent aux végétaux dans les cendres desquels elle se concentre, passant, par la calcination, de l'état de sel organique à celui de carbonate de potasse. Nous verrons qu'elle donne à la pâte de porcelaine la transparence et la fusibilité qui forment le caractère propre de cette poterie; elle est encore généralement, dans la glaçure des autres poteries, partie intégrante de l'élément vitreux qui retire à l'objet fabriqué l'inconvénient de sa porosité.

La potasse n'est jamais introduite, dans les arts céramiques, dans la fabrication des pâtes, à l'état d'hydrate de potasse; on se sert soit des composés naturels qui la renferment en quantités

plus ou moins considérables, soit de ceux des sels produits artificiellement qui, dans les usages variés auxquels on les destine, ou dans les circonstances particulières dans lesquelles on les place, se transforment en potasse avec la plus grande économie.

Les carbonates, les silicates, les sulfates, l'azotate, sont les sels de potasse dont on fait le plus généralement usage. L'acide silicique déplace, à la chaleur rouge, l'acide carbonique; le sulfate de potasse avec le charbon, en présence du sable, donne du silicate de potasse. L'azotate de potasse, chauffé convenablement, se transforme en oxyde de potassium anhydre avec dégagement d'oxygène et d'azote. Le chlorure de potassium lui-même, en présence de la silice et de la vapeur d'eau, se transformerait en silicate de potasse et vapeur d'acide chlorhydrique.

Carbonate de potasse. — Le carbonate de potasse que le commerce livre à la consommation sous le nom d'*alcali végétal*, de *sel de tartre*, d'*alcali dulcifié*, ou simplement de *potasse*, est un sel à saveur âcre et légèrement caustique; il est soluble dans l'eau, déliquescent, à réaction alcaline. Il cristallise difficilement: il renferme alors 2 équivalents d'eau; il est insoluble dans l'alcool, indécomposable par la chaleur, qui le fait fondre. Il est transformé par la vapeur d'eau en hydrate de potasse. Le charbon, à la chaleur rouge, dégage le potassium. La chaux, en présence de l'eau, le transforme en hydrate de potasse.

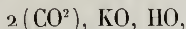
Nous avons dit déjà comment on formait le salin. La dissolution provenant du salin donne un carbonate de potasse plus pur que le salin, mais coloré par des matières organiques. Calciné au contact de l'air, il devient blanc; on lui donne le nom de *potasse perlasse*. Le commerce distingue, suivant leur origine, les potasses d'*Amérique*, de *Russie*, des *Vosges*, de *Trèves*. Aucune de ces potasses n'est complétement pure, quoiqu'elles portent dans le commerce le nom de *potasse raffinée*.

Le bicarbonate de potasse, qui cristallise facilement, donne par une légère calcination du carbonate neutre qui est pur. Le bitartrate de potasse ou crême de tartre, qui est généralement pur, donne par la calcination un carbonate soluble très-pur qu'on appelle *potasse du tartre*.

La valeur commerciale de la potasse dépend de la quantité réelle de potasse qu'elle contient; nous verrons plus loin comment il

est possible de déterminer rapidement et avec précision cette valeur vénale.

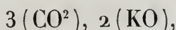
Bicarbonate de potasse. — Le carbonate de potasse peut absorber de l'acide carbonique et se transformer en bicarbonate :



$$2(CO^2),\ KO,\ HO,$$

qui cristallise avec 1 équivalent d'eau. Chauffé à 100 degrés, ce sel se transforme en carbonate neutre ; il reste inaltérable à l'air. L'ébullition le transforme en sesquicarbonate d'abord, puis en carbonate neutre ; il faut quatre fois son poids d'eau pour le dissoudre. Le bicarbonate de potasse attaque le fer, qu'il oxyde promptement.

Le sesquicarbonate de potasse, dont la formule est

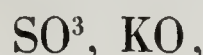


$$3(CO^2),\ 2(KO),$$

présente des propriétés qui rappellent à la fois celles du carbonate neutre et celle du bicarbonate de potasse.

Sulfates de potasse. — L'acide sulfurique forme avec la potasse deux combinaisons définies, l'une neutre et l'autre acide.

Sulfate neutre de potasse. — Le sulfate neutre de potasse :



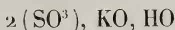
$$SO^3,\ KO,$$

cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces. Il est anhydre et décrépite quand on le chauffe brusquement ; il résiste, sans se décomposer, à la température la plus élevée, qui se borne à le faire fondre. Peu soluble à froid, sa solubilité semble proportionnelle à sa température ; il est insoluble dans l'alcool et dans une dissolution concentrée de potasse.

Le sulfate de potasse entre en grande partie dans la composition de l'alun. Ce dernier sel, qu'on employait autrefois dans la préparation des frittes de la porcelaine tendre de Sèvres, abandonnait donc, sous l'influence du sable, de l'alumine et de la potasse.

Le sulfate de potasse est le résidu de la fabrication de l'acide azotique ; on le trouve en mélange avec le carbonate de potasse et le chlorure de potassium ; on l'obtient directement dans la réaction de l'acide sulfurique sur le carbonate de potasse. Le sulfate de potasse, s'il devenait d'un prix modéré, pourrait servir dans la fabrication du verre, comme on emploie maintenant le sulfate de soude. Avec le charbon, il se formerait de la potasse, et le soufre se brûlerait à l'état d'acide sulfureux.

Bisulfate de potasse. — Le bisulfate de potasse cristallisé :

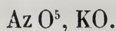


$$2(SO^3), KO, HO$$

s'obtient par l'évaporation spontanée d'équivalents égaux d'acide sulfurique monohydraté et de sulfate neutre de potasse. Ce bisulfate peut être envisagé comme un sulfate double de potasse et d'eau. Par l'évaporation à chaud des proportions qui précèdent d'acide monohydraté et de sulfate neutre de potasse, on obtient un sel hydraté qui fond à 197 degrés ; on obtient le bisulfate anhydre $2(SO^3), KO$ en chauffant au-dessus de 200 degrés. Le bisulfate de potasse fond seulement à 210 degrés ; vers 600 degrés, il se décompose en acide sulfurique, acide sulfureux, oxygène et sulfate neutre de potasse. Sous ce rapport, on conçoit qu'il attaque des matières qui résistent à l'action de l'acide sulfurique pur, volatil à 310 degrés, puisqu'on peut faire réagir ce sel à des températures beaucoup plus élevées.

Azotate de potasse. — L'acide azotique forme avec la potasse une seule combinaison, l'azotate de potasse, qu'on connaît dans le commerce sous le nom de *nitre*, *salpêtre*, *sel de nitre* et *nitrate de potasse*.

L'azotate de potasse est blanc, inodore, d'une saveur fraîche d'abord, mais ensuite piquante et amère ; il est anhydre : sa composition est représentée par la formule



$$Az\,O^5, KO.$$

Il cristallise en prismes allongés à six pans, terminés par des pyramides à six faces, qui décrépitent et se brisent par la chaleur de la main. Il éprouve la fusion ignée vers 300 degrés. La chaleur le décompose en oxygène et azotite de potasse, mais la décomposition peut être plus profonde. A la température rouge, il se transforme par le dégagement d'azote et d'oxygène en protoxyde de potassium anhydre. Projeté sur des charbons ardents, il active singulièrement la combustion. C'est un oxydant énergique dont nous verrons qu'on tire parti pour la préparation de l'antimoniate acide de potasse. Il fournit à la fois de l'oxygène et de l'alcali. Il est plus soluble à chaud qu'à froid ; il cristallise par refroidissement ; il n'est déliquescent que dans un air saturé d'humidité.

L'alcool ne le dissout pas.

L'étude des circonstances dans lesquelles le nitre se développe ne saurait trouver sa place ici. Bornons-nous à rappeler que les terrains humides, contenant à la fois des carbonates de chaux, de magnésie, de potasse, et des matières organiques azotées en décomposition, se couvrent d'efflorescences salines composées d'azotates solubles dont fait partie l'azotate de potasse. Les mêmes efflorescences apparaissent sur les murs des étables, des rez-de-chaussée, des caves qui sont humides. Nous les rencontrerons dans les moules de plâtre qui ont un certain temps d'existence et d'usage.

L'azotate de potasse entre dans la composition des frittes de porcelaine tendre pour introduire la potasse dans la composition des pâtes. Le nitre est oxydant; il fournit donc aux frittes l'alcali que le dégagement d'oxygène débarrasse des matières combustibles.

Chlorure de potassium. — Le chlore forme avec le potassium une seule combinaison dont la formule est



$$\text{Cl K.}$$

On l'obtient directement, mais le prix du potassium s'opposerait à ce mode de préparation, surtout à cause de la facilité que donne, pour obtenir ce produit, l'action de l'acide chlorhydrique sur le carbonate de potasse. Le chlorure de potassium se comporterait, s'il devenait d'un prix moins élevé que le chlorure de sodium, comme ce dernier sel, sous l'influence de la chaleur et de la vapeur d'eau, dans les fours à grès cérames; il prendrait place alors dans l'industrie céramique.

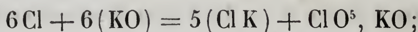
On le produit dans les analyses des terres, quand on traite par l'acide chlorhydrique la masse fondue dans le carbonate de potasse en excès. Les soudes de varech et les salins en contiennent en proportions variables.

Le chlorure de potassium est incolore, d'une saveur amère et piquante; il cristallise en cubes d'une densité d'environ 1,84. Il fond au rouge et se volatilise sans décomposition. L'acide silicique et la vapeur d'eau le décomposent en formant du silicate de potasse et de l'acide chlorhydrique. Il n'est soluble ni dans l'alcool, ni dans l'éther.

Chlorate de potasse. — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore, jusqu'à refus, dans une dissolution concentrée de potasse, on obtient du chlorure de potassium et du chlorate de po-

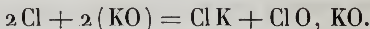
tasse. Ce sel, qui est très-oxydant et que nous avons employé pour nous fournir l'oxygène sur lequel nous avons étudié les propriétés de ce gaz, ne s'altère pas à l'air; il est peu soluble, plus à chaud qu'à froid; il fond vers 400 degrés et se décompose en oxygène, chlorure de potassium et perchlorate de potasse. Sous l'influence d'une température encore plus élevée, le perchlorate de potasse se décompose à son tour en oxygène et chlorure de potassium.

Hypochlorite de potasse. — Lorsqu'on fait passer à refus un courant de chlore dans une dissolution de potasse étendue, on forme, en même temps que du chlorure de potassium, de l'hypochlorite de potasse, au lieu de chlorate de potasse. Dans le premier cas, la réaction se passe entre 6 équivalents de chlore et 6 équivalents de potasse :



$$6\,Cl + 6(KO) = 5(Cl\,K) + Cl\,O^5,\ KO;$$

dans le second cas, la réaction n'a plus lieu qu'entre 2 équivalents de chlore et 2 équivalents d'alcali :



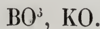
$$2\,Cl + 2(KO) = Cl\,K + Cl\,O,\ KO.$$

L'hypochlorite de potasse est éminemment oxydant à cause du chlore qu'il dégage avec facilité. Nous verrons qu'on préfère dans les arts l'hypochlorite de chaux à l'hypochlorite de soude, dont le prix de revient est beaucoup plus élevé.

Fluorure de potassium. — Le fluorure de potassium s'obtient toutes les fois qu'on fait passer un courant d'acide fluorhydrique sur un silicate contenant de la potasse et réduit en poudre.

Les acides borique et silicique forment avec la potasse des combinaisons qui sont d'une grande importance pour le fabricant de poteries; ces silicates sont la base des terres et des verres.

Borates de potasse. — Lorsqu'on mêle 1 équivalent d'acide borique anhydre fondu avec 1 équivalent de carbonate de potasse, et qu'on porte le mélange au rouge-blanc, température à laquelle le sel finit par fondre, on obtient un borate de potasse dont la composition correspond à la formule

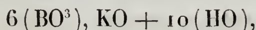


$$BO^3,\ KO.$$

Ce sel est très-soluble dans l'eau; il se prend en cristaux irréguliers dans une dissolution sirupeuse; il attire l'acide carbonique de

l'air, même à l'état solide, pour se convertir en borate $2(BO^3), KO$ correspondant au borax. Ce dernier sel s'obtient encore en traitant la solution du sel précédent par un équivalent d'acide borique cristallisé, et évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation. Il forme des prismes rectangulaires à sommet dièdre, dont les arêtes sont tronquées par deux facettes. Il contient 8 équivalents d'eau de cristallisation qui correspondent aux 0,32 de leur poids. Il fond facilement en se boursouflant un peu.

On connaît une troisième combinaison de potasse et d'acide borique qu'on prépare en dissolvant, dans la solution chaude d'un des borates précédents, une quantité d'acide borique suffisante pour faire disparaître toute réaction alcaline. Ce borate, qui a pour formule



$$6(BO^3), KO + 10(HO),$$

cristallise, par le refroidissement, en prismes rhomboïdaux aplatis, qui souvent sont des cristaux accolés et renferment 10 équivalents d'eau de cristallisation, c'est-à-dire les 0,26 de leur poids. Ce borate ne s'altère pas à l'air et ne se dissout que difficilement dans l'eau, même bouillante. Ces cristaux conservent une réaction alcaline.

Ces divers borates se forment dans la préparation des glaçures suivant qu'on met en présence, en diverses proportions, l'acide borique et la potasse ou les roches qui contiennent cet alcali.

Silicates de potasse. — Les combinaisons que la potasse forme avec l'acide silicique, jouent dans la fabrication des pâtes et dans celle de leurs glaçures un rôle important. Nous avons déjà dit que la potasse que contiennent les porcelaines et leurs couvertes, les faïences et leurs glaçures, existait dans ces matériaux des poteries à l'état de silicates.

Si l'on ajoute à la potasse en fusion autant d'acide silicique qu'elle peut en saturer à la chaleur blanche longtemps soutenue, il se forme une masse transparente, incolore, en un mot un véritable *verre*, substance généralement connue, insoluble dans l'eau, insoluble dans les acides, l'acide fluorhydrique excepté. Ce silicate se mélange, en quelque sorte en proportions indéfinies, au silicate de soude, et le mélange de ces silicates avec les silicates terreux ou métalliques de chaux, d'alumine, de plomb, etc., constitue des matières vitreuses beaucoup plus propres aux usages

variés du consommateur que les silicates alcalins simples ou composés.

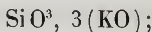
Il est difficile d'admettre que les diverses sortes de verre soient des combinaisons définies. Nous les considérerons comme des dissolutions *solidifiées;* on sait que ces dissolutions peuvent être faites en proportions indéfinies. Les principes constituants à l'état liquide peuvent varier de différentes manières; l'expérience prouve qu'en général l'acide silicique y contient environ 15 à 18 fois l'oxygène contenu dans les bases.

Lorsqu'on fait fondre au rouge 1 partie d'acide silicique et 4 parties d'hydrate de potasse, on déplace l'acide carbonique, et la masse refroidie lentement, de manière qu'on puisse en décanter une partie tandis que le reste est déjà solidifié sur les parois du creuset, forme des cristaux nacrés de silicate de potasse soluble dans l'eau, et que les acides détruisent en séparant l'acide silicique, qui tantôt se précipite instantanément, tantôt forme une sorte de gelée transparente. Les anciens chimistes donnaient à ces dissolutions le nom de *liqueur des cailloux.*

Les combinaisons de l'acide silicique avec la potasse n'ont jamais été suffisamment étudiées pour qu'on connaisse les compositions exactes des divers sels définis qu'elles peuvent présenter et qui sont sans doute assez nombreuses.

Les combinaisons d'acide silicique qu'offre le règne minéral font voir que l'acide renferme ou la même quantité d'oxygène que la base, ou 2, 3, 4 et 6 fois autant.

Un équivalent d'acide silicique expulse, pendant la fusion avec le carbonate de potasse, l'acide carbonique de 3 équivalents de carbonate; il n'en expulse pas davantage, même lorsque le carbonate est en excès. Le sel qui se forme ainsi a pour composition



$$SiO^3, 3(KO);$$

il se dissout dans l'eau pour constituer la liqueur des cailloux. Les autres degrés de combinaison résultent de la combinaison directe par voie sèche de l'acide et de la base dans des proportions déterminées; il est cependant difficile de prouver s'il y a réellement combinaison ou simplement mélange entre les éléments mis en présence.

On prépare le verre soluble en faisant fondre ensemble dans

un creuset de terre réfractaire, à une chaleur soutenue pendant six heures, 10 grammes de carbonate de potasse, 15 grammes de quartz pulvérisé, qu'on mélange avec 1 gramme de charbon. Le charbon décompose l'acide carbonique que l'acide silicique n'expulse pas sans le secours d'un feu violent et prolongé. On obtient de la sorte un verre grisâtre, bulleux, qui se fendille et devient mat en attirant l'humidité de l'air. Pour hâter cette hydratation, on pulvérise la masse avant de la traiter définitivement par l'eau pour n'enlever que les sels étrangers qui se trouvaient dans la potasse. L'eau froide ne dissout pas le verre soluble, mais l'eau chaude le dissout facilement, quand on emploie pour 1 partie de verres 4 à 5 parties d'eau bouillante, dans laquelle on projette le verre par petites portions. En versant l'eau sur la poudre, celle-ci s'agglomère et ne se dissout qu'avec plus de lenteur. On fait bouillir pendant trois à quatre heures, jusqu'à ce qu'on obtienne une pellicule qui se dissout par l'agitation. La liqueur n'a plus que la liquidité d'un sirop clair. Sa pesanteur spécifique est de 1,24. L'air ne la décompose pas. Sa saveur et ses réactions sont alcalines. Elle contient les 0,28 de son poids de silicate de potasse. La concentration permet de la transformer en une matière visqueuse, qu'on peut étirer en fils et que la dessiccation complète transforme en un verre transparent, incolore, dont la cassure est conchoïde et brillante. Ce verre n'attire pas très-proptement l'acide carbonique de l'air.

Le silicate sec, d'après M. Fuchs, a la composition suivante :

Acide silicique	62
Potasse	26
Eau	12
	100

Cette composition ne correspond pas à des proportions définies ; elle permet de supposer que le verre soluble peut résulter des mélanges de plusieurs degrés de saturation de l'acide silicique.

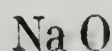
Le verre soluble a quelques usages spéciaux dont nous devons nous borner à dire quelques mots. Il sert à rendre incombustibles les bois, les papiers, les tentures disposées dans des lieux habités ; il est évident que le verre le plus convenable à ces usages est celui qui contient le plus d'acide silicique : il est un obstacle dans la fabrication des porcelaines tendres artificielles.

SODIUM ET SELS DE SOUDE.

Le sodium à l'état de combinaison n'est pas rare dans la nature, il forme avec la potasse l'élément fusible de la plupart des silicates alcalins; il constitue, par sa combinaison avec le chlore, le principe salé des eaux de la mer. Nous n'insisterons pas sur les diverses méthodes au moyen desquelles on peut le préparer; l'étude des propriétés de ce métal, qu'on ne saurait éloigner du potassium, nous fera comprendre pourquoi jusqu'à ce jour le sodium métallique n'a pas reçu d'emploi réellement industriel.

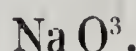
Sodium métallique. — Le sodium ressemble beaucoup au potassium; mou, très-malléable à la température ordinaire, on peut le couper aisément; il offre alors un éclat vif et brillant, d'un blanc d'argent promptement altérable à l'air : il est fusible à 90 degrés; il bout à la chaleur rouge et se réduit en vapeur au-dessous de la température nécessaire pour volatiliser le potassium. La densité du sodium est égale à 0,974. Il décompose l'eau à la température ordinaire sans le secours d'aucun acide.

Le sodium se combine avec l'oxygène en deux proportions : elles correspondent aux oxydes du potassium et peuvent être obtenues par les mêmes méthodes que ces derniers. Le protoxyde a pour formule



$$\mathrm{Na\,O}$$

et le peroxyde



$$\mathrm{Na\,O^3}.$$

On donne le nom de *soude* au protoxyde hydraté.

Soude. — L'hydrate de soude s'obtient en traitant le carbonate de soude par l'hydrate de chaux. L'opération se conduit comme la transformation du carbonate de potasse en potasse caustique. L'hydrate de soude, amené par évaporation et fusion à l'état solide, présente le même aspect que l'hydrate de potasse; exposé à l'air, il tombe en déliquescence, mais il absorbe en même temps l'acide carbonique de l'air, qui le transforme en carbonate; ce dernier sel, loin d'être déliquescent, s'effleurit.

Le sodium forme avec le chlore, le brome, le fluor, des sels qui cristallisent; ce que nous avons dit des sels analogues de potassium nous dispense d'entrer dans quelques détails sur ces matières; nous nous bornerons à donner les caractères principaux

du chlorure de sodium, qui est employé dans les arts céramiques.

Chlorure de sodium. — Le chlorure de sodium, nommé souvent *sel marin*, est blanc, inodore, d'une saveur franchement salée; le sel ordinaire n'est pas déliquescent : cependant il attire quelquefois l'humidité de l'air, parce qu'il est altéré dans sa pureté par des chlorures de calcium et de magnésium, qui sont déliquescents et qui en rendent la saveur légèrement amère ou brûlante.

Le sel marin décrépite quand on le soumet à l'action de la chaleur. Les cristaux affectent la forme cubique; ils offrent souvent l'apparence de trémies, formées par l'agglomération de cubes accolés. Ces cristaux sont anhydres. Le sel est soluble presque autant à froid qu'à chaud; en effet, 100 parties d'eau dissolvent à 15 degrés 36 parties de chlorure de sodium, et à 109 degrés 40 parties seulement.

Le chlorure de sodium fond à la chaleur rouge; il entre en vapeur à des températures plus élevées en produisant des fumées blanches. Un courant de gaz ajoute à la volatilité du sel marin.

Lorsqu'on chauffe un mélange de sel marin bien desséché et d'acide silicique, il n'y a pas d'action : si la vapeur d'eau peut intervenir dans la réaction, il se forme du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique; c'est sur cette réaction qu'est fondé l'emploi du sel marin dans le vernissage de quelques poteries, telles que les grès. Nous verrons plus loin qu'on jette dans le four une certaine quantité de sel marin, qui se volatilise et qui, sous l'influence de la silice contenue dans la pâte de la poterie et de la vapeur d'eau, l'un des produits de la combustion du bois vert, produit sur la poterie une couche très-mince de silicate de soude. La décomposition du chlorure de sodium par la silice paraît favorisée par le peroxyde de fer comme elle l'est par la vapeur d'eau; il se dégage du chlorure de fer, et le silicate de soude se forme. La production du chlorure de fer n'est pas douteuse dans les fours à grès cérames; on trouve, en effet, que certaines parties des pièces sont décolorées, quand au contraire plusieurs points ont acquis une coloration bien plus marquée par la décomposition subséquente du chlorure de fer par la poterie elle-même.

Il ne saurait entrer dans le cadre de ces Leçons d'indiquer le traitement du sel gemme dans les salines, ni la préparation du sel

marin au moyen des marais salants. L'industrie céramique trouve le sel tout formé dans le commerce ; il est toujours, par rapport à elle-même, dans un degré suffisant de pureté ; car elle préfère, comme étant plus convenable à cause de son bas prix, le sel des salaisons, dont les ordonnances de police interdisent l'usage comme sel de cuisine.

Les sels de soude qui fournissent aux industries céramiques la soude que ces dernières doivent mettre en œuvre, sont les analogues des sels de potasse que nous avons déjà cités comme étant employés par le potier. Ce sont les carbonates, les sulfates, les borates, les silicates, les azotates, nous ajouterons les phosphates. Passons en revue chacun de ces sels.

Carbonates de soude. — L'acide carbonique se combine avec la soude en plusieurs proportions : on connaît un carbonate neutre, un bicarbonate, un sesquicarbonate. Les deux premiers seuls peuvent offrir de l'intérêt au fabricant de poteries.

Carbonate neutre de soude. — Le carbonate de soude employé dans l'industrie provenait, pendant longtemps, du lessivage des cendres de certaines plantes marines ou terrestres qui croissent sur les bords de la mer. Les mélanges des sels solubles fournis par les cendres de ces végétaux contenant des quantités plus ou moins fortes de carbonate de soude, portaient les noms de *soudes de varechs, soudes* d'*Alicante,* de *Carthagène,* de *Malaga,* de *Narbonne,* d'*Aiguesmortes,* suivant le nom de la localité qui les fournissait. Aujourd'hui l'exploitation des soudes naturelles est devenue presque nulle, depuis que la préparation des soudes artificielles a pris des développements considérables.

Le procédé de cette fabrication consiste à traiter par la craie et le charbon, en certaines proportions, le sulfate de soude à une chaleur rouge ; le produit pâteux de la demi-fusion, boursouflé, gris-bleuâtre, est connu dans le commerce sous le nom de *soude artificielle brute :* elle marque de 38 à 40 degrés. C'est la matière première de la fabrication du sel de soude, employé concurremment aux soudes de varechs. On suit, pour obtenir les sels de soude, des procédés analogues à ceux dont nous avons déjà parlé pour l'extraction de la potasse des salins. L'oxysulfure de calcium et l'excès de charbon sont séparés par filtration ou décantation, les sels dissous, évaporés jusqu'à sec, égouttés et calcinés ; ils

marquent alors de 40 à 93 degrés. La force ordinaire du sel de soude est de 80 degrés.

Dans certaines circonstances, pour obtenir de la soude aussi pure que possible, on a recours à de nouvelles dissolutions pour faire cristalliser le sel; il est alors répandu dans le commerce sous le nom de *cristaux de soude*. Ces cristaux, privés de leur eau de cristallisation, donnent les sels de soude les plus riches.

Les cristaux de soude, obtenus après plusieurs cristallisations, offrent au consommateur une grande uniformité de composition et toute garantie de pureté, mais ils sont purifiés de la soude caustique qui n'aurait cependant, dans l'industrie qui nous occupe, d'autre effet que d'élever le titre de l'alcali.

A l'état de pureté, le carbonate de soude est un sel blanc, inodore, d'une saveur légèrement caustique, à réaction alcaline. Il est soluble dans l'eau bouillante, qui le dépose sous forme de gros prismes rhomboïdaux transparents, contenant 10 équivalents d'eau, c'est-à-dire près de 0,63 de leur poids. C'est un sel efflorescent; il perd à 100 degrés ses 10 équivalents d'eau. Il se fond, vers le rouge vif, en une masse transparente qui n'est que du carbonate de soude non altéré.

On connaît plusieurs combinaisons du carbonate de soude avec l'eau, qu'on prépare en faisant cristalliser le sel à diverses températures. Le sel le plus répandu dans le commerce est le sel à 10 équivalents.

Sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau, le carbonate de soude perd son acide carbonique et se transforme en hydrate de soude. Le phosphore s'empare de l'oxygène de l'acide carbonique et dépose le carbone mis à nu, pour former du phosphate de soude.

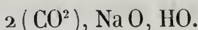
La baryte, la chaux, la strontiane, la magnésie, décomposent le carbonate de soude en s'emparant de l'acide carbonique et mettent en liberté la soude caustique.

Le carbonate de soude est employé dans la fabrication du borax, dans la composition du verre, des porcelaines à pâtes frittées, des glaçures de quelques poteries, etc.

Il se forme dans toutes les circonstances dans lesquelles on obtient des carbonates de potasse, si la potasse est accompagnée de soude. C'est ainsi que, dans l'analyse des porcelaines et dans celle de leur glaçure, si l'on veut séparer les deux alcalis, on les

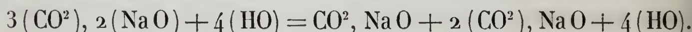
obtient à l'état de carbonates par la calcination des acétates alcalins et terreux qui existent dans les liqueurs après qu'on s'est débarrassé de l'acide sulfurique des sulfates, au moyen de l'acétate de baryte.

Bicarbonate de soude. — Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution de carbonate neutre de soude, on obtient des prismes rectangulaires à quatre pans, souvent d'un volume considérable, transparents et incolores, à saveur salée, mais moins caustique que celle des cristaux neutres. Ces cristaux contiennent le double de l'acide carbonique contenu dans le carbonate neutre. Ils ont pour formule



$$2\,(CO^2),\ NaO,\ HO.$$

Sesquicarbonate de soude. — On connaît ce sel dans le commerce sous le nom de *natron* ou *trona;* il provient de certains lacs d'Égypte : on en trouve en Hongrie et surtout en Afrique. On peut le considérer comme formé par la réunion d'équivalents égaux de carbonate neutre et de bicarbonate de soude. Il contient 4 équivalents d'eau; sa formule est donc



$$3\,(CO^2),\ 2\,(NaO) + 4\,(HO) = CO^2,\ NaO + 2\,(CO^2),\ NaO + 4\,(HO).$$

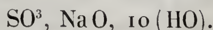
SULFATES DE SOUDE. — L'acide sulfurique forme avec la soude deux combinaisons, le sulfate neutre et le sulfate acide.

Sulfate neutre de soude. — Le sulfate neutre de soude, appelé souvent *sel de Glauber,* est un sel incolore, d'une saveur franche et amère, qui cristallise avec 10 équivalents d'eau, sous forme de grands prismes à quatre pans, terminés par des sommets dièdres. Exposé à l'air, ce sel s'effleurit; sous l'influence de la chaleur, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, pour éprouver ensuite la fusion ignée. Une température très-élevée ne le décompose pas. Lorsqu'il se dépose au sein d'une dissolution à 33 degrés, les cristaux sont anhydres; ils ont pour formule



$$SO^3,\ NaO;$$

cristallisé à la température ordinaire, la formule de ce sel est

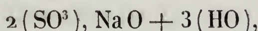


$$SO^3,\ NaO,\ 10\,(HO).$$

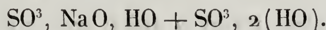
Nous avons dit, au sujet du sulfate de potasse, les conditions dans lesquelles se formerait le sulfate de soude; il suffit, pour obtenir

ce sel, de remplacer la potasse par la soude. Les conditions dans lesquelles ce sel se présente, avec de l'intérêt pour le potier, résultent de ce que nous avons dit au sujet des sels de potasse.

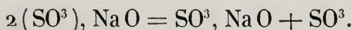
Bisulfate de potasse. — On obtient cette combinaison en ajoutant au sulfate neutre de potasse une quantité d'acide sulfurique égale à celle qu'il renferme déjà. Les cristaux qui se forment retiennent 3 équivalents d'eau. La formule de ce sel est donc


$$2(SO^3), NaO + 3(HO),$$

qu'on peut écrire

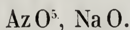

$$SO^3, NaO, HO + SO^3, 2(HO).$$

Une température convenable peut lui enlever les 3 équivalents d'eau, et la chaleur le dédouble alors en acide sulfurique anhydre et sulfate de soude neutre :


$$2(SO^3), NaO = SO^3, NaO + SO^3.$$

L'emploi du sulfate de soude est considérable dans l'industrie : c'est la base de la fabrication des soudes artificielles. Il entre dans la composition de certains verres ; car, mélangé dans des proportions convenables avec le charbon, il y a dégagement d'acide sulfureux et formation de silicate de soude par suite de la présence de la silice.

Azotate de soude. — L'acide azotique ne forme avec la soude qu'une seule combinaison ; elle cristallise en prismes rhomboïdaux transparents, à saveur fraîche et piquante ; elle fond au-dessous de la chaleur rouge ; elle se dissout dans 3 parties d'eau à + 16 degrés et dans beaucoup moins que son poids d'eau bouillante. Ce sel anhydre se représente, comme composition, par la formule


$$AzO^5, NaO.$$

Il pourrait remplacer à peu près, dans tous les usages céramiques, le sel de nitre que nous avons étudié. L'action de la chaleur est, en effet, la même sur ces deux composés.

Borates de soude. — L'acide borique et la soude fournissent des combinaisons définies variées. Le commerce en présente fréquemment plusieurs qui ne diffèrent que par les quantités d'eau quelles renferment, tout en contenant l'acide borique et la soude dans des proportions constantes. On donne le nom de *borax* à tou-

tes ces combinaisons, qu'on distingue, soit d'après leur aspect, soit d'après leur forme cristalline, en borax prismatique, en borax octaédrique, en borax boursouflé, soit enfin en borax fondu ou borax vitreux.

Borax prismatique. — Lorsqu'une dissolution qui contient de l'acide borique et de la soude dépose des cristaux à la température ordinaire, ces cristaux affectent la forme de prismes et retiennent 10 équivalents d'eau ; ils ont une saveur légèrement alcaline ; ils s'effleurissent à l'air. Soumis à la chaleur, ils se fondent dans leur eau de cristallisation, se boursouflent, se dessèchent, puis éprouvent à la chaleur rouge la fusion ignée ; ils se transforment alors en une matière vitreuse, incolore et dure : sous cette forme, la densité du borax est égale à 2,36.

Le borax prismatique se trouve abondamment dans la nature, dans la Chine, dans l'Inde, dans l'île de Ceylan, dans la Perse et dans l'Amérique du Sud ; on l'a rencontré dans quelques lacs d'Europe, en Bohême, en Hongrie, dans le royaume de Saxe. Recueilli sur les bords de petits lacs qui le tiennent en dissolution, il était autrefois importé en grande quantité en Europe, où il était connu sous le nom de *tinkal* ou *borax brut*. Reçu en petits cristaux et contenant une certaine quantité de matières étrangères, il ne pouvait être immédiatement utilisé par les diverses industries qui s'en servent aujourd'hui.

Le raffinage exercé d'abord secrètement à Venise, puis opéré en Hollande, fut enfin importé chez nous. Tant que le borax fut préparé d'une manière exclusive avec le tinkal, son prix resta très-élevé ; il valait encore de 7 à 8 francs le kilogramme en 1815. Vers cette époque, en France, on commença la fabrication de cette matière, que le commerce réclamait, au moyen de l'acide borique de Toscane, et du carbonate de soude ; ce nouveau procédé, très-économique, puisque le borax se vend maintenant moins de 2 francs le kilogramme, malgré le prix élevé qu'entraîne le monopole qui frappe l'acide borique, est actuellement le seul employé en France, comme en Angleterre. Nous entrerons dans quelques détails sur cette fabrication ; ils pourront un jour être utilisés par les fabricants, bien qu'ils trouvent dans le commerce le borax, objet d'une industrie spéciale ; nous indiquerons d'abord le principe de cette préparation.

Le procédé français consiste à traiter, à la température de l'ébullition, l'acide borique de Toscane par le carbonate de soude cristallisé. Le carbonate de soude est décomposé, il se forme du borate de soude, avec dégagement d'acide carbonique, et le borax cristallise par refroidissement au sein de la liqueur. Cette fabrication, qui paraît extrêmement simple, a cependant, dès l'origine, rencontré des obstacles sérieux; car, pour obtenir des cristaux solides et du volume que réclament encore les exigences du commerce, il est nécessaire d'opérer la cristallisation sur de grandes masses et de la rendre aussi lente et régulière que possible. Ceci compris, passons au détail de l'opération.

Dans une grande cuve en bois, doublée en plomb et chauffée à la vapeur, on fait dissoudre 1,200 kilogrammes de carbonate de soude cristallisé dans une quantité d'eau telle, qu'ajoutée avec celle produite par la condensation de la vapeur, le tout forme 2,000 kilogrammes. Lorsque la dissolution est complète, on élève la température à peu près à 100 degrés, puis on ajoute au liquide l'acide borique par portions de 4 à 5 kilogrammes seulement à la fois : le carbonate de soude est immédiatement décomposé; l'acide carbonique se dégage avec grande effervescence, et il reste du borate de soude en dissolution. Si l'on mettait trop d'acide borique à la fois, le dégagement d'acide carbonique pourrait être assez violent pour projeter hors de la cuve une partie de la dissolution. Pour saturer les 1,200 kilogrammes de carbonate de soude cristallisé, on emploie environ 1,000 kilogrammes d'acide borique de Toscane, contenant à peu près 10 pour 100 de substances étrangères. Ces proportions fournissent environ 1,400 kilogrammes de borax marchand. Lorsque la saturation est complète, la solution doit marquer environ 20 degrés Baumé : on arrête alors la vapeur et on laisse déposer le liquide pendant dix à douze heures, puis on soutire la solution claire au moyen d'un robinet placé vers 2 à 3 décimètres du fond, c'est-à-dire au-dessus du dépôt.

La dissolution de borax est reçue dans des vases doublés de plomb, peu profonds, de 20 à 30 centimètres au plus, dans lesquels elle ne tarde pas à se refroidir et à cristalliser; les cristaux détachés sont mis à l'égouttage sur un plan incliné. Les eaux mères passent dans une nouvelle opération, et les dépôts qui se sont formés dans la cuve de décomposition sont vidangés par une large

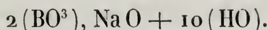
cannelle. Les cristaux de petite dimension provenant de cette première cristallisation doivent être soumis à une nouvelle opération qui consiste à les épurer et à les transformer en cristaux volumineux, tels que le commerce et l'industrie les réclament; il est évident que pour le fabricant de poterie qui préparerait lui-même le borax, moyen intermédiaire pour purifier l'acide borique, ce raffinage du borax serait inutile.

Dans une cuve semblable à la précédente, et d'une grande dimension, on fait dissoudre à la fois 9,000 kilogrammes de borax brut: cette dissolution s'opère à chaud, et on l'active singulièrement en plaçant le borax dans un panier en tôle élevé par une grue, et que l'on suspend au sein du liquide contenu dans la cuve. Après dissolution complète, on ajoute à la liqueur quelques centièmes de carbonate de soude. La solution bouillante doit marquer 20 degrés à l'aréomètre de Baumé : après un repos d'une heure ou deux, on le soutire dans un grand cristallisoir doublé de plomb épais, et ayant à peu près $1^{m},10$ de profondeur sur 2 à 3 mètres de côté. Ce cristallisoir est placé dans une pièce isolée, bien fermée, à l'abri des changements brusques de température, des chocs et ébranlements, et de toutes les causes, en un mot, qui pourraient troubler la cristallisation. Le refroidissement de la dissolution doit être extrêmement lent, et à cet effet le cristallisoir doit être couvert et environné de corps mauvais conducteurs de la chaleur. C'est en prenant toutes ces précautions, et surtout en adoptant les grands cristallisoirs que nous avons indiqués, que l'on parvient à obtenir les gros cristaux recherchés pour plusieurs applications.

Suivant la température extérieure, la cristallisation doit durer de vingt-cinq à trente jours; elle est terminée lorsque la liqueur ne marque plus que 25 à 30 degrés de température : à ce moment, il faut enlever l'eau mère au moyen d'un siphon, puis un homme essuie vivement les arêtes des cristaux au moyen d'une éponge. Cela fait, on replace le couvercle et on laisse refroidir pendant quelques heures, afin que les cristaux surpris par le froid ne deviennent pas friables.

Les cristaux fortement adhérents aux parois du cristallisoir sont détachés au moyen d'un ciseau, et à grands coups de maillet, après leur dessiccation : on les sépare les uns des autres avec une petite hachette, on en élimine les menus cristaux. Ces exigences du commerce, qui se traduisent en définitive par une dépense de fabrication,

n'atteindraient pas le fabricant qui préparerait lui-même le borax nécessaire à sa production. Le volume des cristaux n'indique en effet, dans cette circonstance, que les conditions particulières dans lesquelles la cristallisation s'est produite. Le borax prismatique ainsi préparé retient 10 équivalents d'eau ou les 0,47 de son poids. Il correspond à la formule



$$2(BO^3), NaO + 10(HO).$$

Borax octaédrique. — Lorsque le borax cristallise d'une dissolution plus concentrée que 20 degrés Baumé, et qui marque jusqu'à 30 ou 32 degrés du même instrument, il ne retient plus que 5 équivalents d'eau, c'est-à-dire les 0,31 de leur poids; il se forme dans des limites supérieures de température. La fabrication de ce borax se rapproche beaucoup de celle du borax prismatique; seulement on concentre les liqueurs à 32 degrés de Baumé, et à la température de 100 degrés on soutire pour faire cristalliser. La cristallisation commence à 79 degrés et s'arrête à 56 degrés; audessous le borax prismatique se dépose. On décante les eaux mères quand le thermomètre ne marque plus que 60 degrés.

Les cristaux de borax octaédrique adhèrent fortement entre eux; ils forment des plaques peu épaisses, très-dures et sonores. Ils s'effleurissent dans un air très-humide en absorbant une quantité d'eau égale à celle qu'ils possèdent déjà, et passent à l'état de borax prismatique. Du reste, les propriétés chimiques des deux sels sont exactement les mêmes: ils agissent de la même manière dans toutes les applications, puisqu'ils commencent par perdre leur eau de cristallisation.

Borax fondu. — Les borax fondent en verre. Le borax fondu a la propriété, à une haute température, de dissoudre les oxydes métalliques et de les transformer en verres transparents et colorés, suivant leur nature; c'est ainsi que l'oxyde de chrome se colore en vert-émeraude; l'oxyde de cobalt, en un bleu intense; l'oxyde de cuivre; en un vert pâle; l'oxyde de fer, en vert de bouteille ou en jaune: l'oxyde de manganèse, en violet; l'oxyde de nickel, en vert-émeraude pâle. Les oxydes blancs ne se colorent pas.

Cette propriété remarquable, base de l'emploi principal que le borax trouve dans l'industrie, est mise à profit dans les essais au chalumeau. Pour reconnaître certains oxydes métalliques de ceux

qui se dissolvent dans la perle de borax avec coloration, on plie l'extrémité d'un fil de platine de manière à lui donner la forme d'un crochet qu'on mouille et qu'on plonge dans du borax fondu réduit en poudre; on chauffe la poussière adhérente dans le dard du chalumeau; elle s'y fond et prend la forme d'une perle transparente suspendue au fil de platine. On trempe cette perle dans le liquide ou dans la poudre dont on veut reconnaître la nature et, la reportant dans la partie la plus chaude de la flamme, on fait apparaître la coloration caractéristique de l'oxyde dont on veut déterminer la présence.

C'est par cette propriété que le borax est indispensable dans quelques soudures, et dans les brasures; il dissout les oxydes qui se sont formés et décape les métaux qu'il recouvre et préserve ainsi de l'oxydation, conditions indispensables pour que la soudure puisse se fixer. Depuis quelques années, on fait entrer le borax dans la composition des verres fins et des cristaux, dont il facilite la bonne fabrication; d'ailleurs il est employé, depuis longtemps surtout, sous forme de borax octaédrique comme fondant dans la préparation des glaçures pour porcelaines et faïences anglaises, des couleurs vitrifiables, etc.

Dans ces dernières applications, le borax, pourvu qu'il soit pur, n'a pas besoin d'être cristallisé, nous l'avons déjà dit, il serait même préférable qu'il fût anhydre; c'est à cette intention, et pour rendre en même temps la fabrication moins coûteuse, que l'on a cherché le moyen d'épurer préalablement l'acide borique, et de le combiner à sec avec la soude, en le mélangeant avec la proportion nécessaire de carbonate de soude cristallisé et en soumettant le mélange intime dans une étuve à la température convenable. Dans ces circonstances la réaction se fait aussi bien qu'avec des dissolutions; on obtient sans autres frais du borax boursouflé, spongieux, très blanc et privé d'eau.

Si l'acide borique arrivait pur de Toscane, nul doute que ce dernier procédé ne fût économique; mais, dans l'état actuel des choses, il faut nécessairement procéder à la purification préalable de l'acide borique. Or, nous avons vu que la fabrication du borax avait pour but principal de fournir à l'industrie céramique, dans l'état de pureté convenable, l'acide borique dont elle a besoin.

Le borax est, en Angleterre surtout, l'objet d'une consomma-

tion considérable. En évaluant à 1,500 tonnes la masse de borax employée dans l'année par le monde entier, 1,000 tonnes sont employées dans le Staffordshire, dans l'Écosse et dans le reste de l'Angleterre; le Staffordshire seul entre pour un chiffre de 566 tonnes dans cette consommation. Une seule manufacture, celle de M. Minton, en écoule par an, dans les diverses glaçures des produits qu'elle fabrique, 10 à 12 tonnes, sans tenir compte d'environ 4 tonnes de tinkal qui provient directement des Indes.

Le borax valait à Liverpool, en 1851, 1,750 francs la tonne; il vaut aujourd'hui 2,400 francs. Sa fabrication est monopolisée entre les mains de M. Wood, de Liverpool. Les dépôts de borate de chaux, qu'on exploite au Chili, peuvent modifier sous peu de temps ces conditions anormales. Une manufacture traite à Bordeaux ces amas boraciques pour en retirer l'acide purifié; d'autre part, on utilise directement en Angleterre le borate de chaux qu'on fait fondre avec les divers éléments des glaçures.

Silicates de soude. — La soude forme avec les acides siliciques des combinaisons aussi variées que la potasse. Ces composés offrent entre eux assez d'analogie pour nous dispenser d'entrer dans de nouveaux détails. L'expérience a seulement fait observer que les silicates de soude sont plus fusibles que les silicates de potasse correspondants. Comme la soude est d'un prix moins élevé que la potasse, c'est à cet alcali qu'on donne la préférence, lorsque d'autres motifs que des raisons d'économie ne dominent pas la question.

Phosphate de soude. — L'action de l'acide phosphorique sur la soude est intéressante. Il est probable qu'un jour l'acide phosphorique figurera sous forme de phosphate de soude dans la composition des glaçures dont on recouvre certaines poteries. Nous entrerons, au sujet de ces composés, qui sont très-variés, dans quelques détails.

Phosphate de soude tribasique. — Quand on verse de la soude dans une dissolution d'acide phosphorique à 3 équivalents d'eau, jusqu'à ce que la liqueur acquière une réaction alcaline, on obtient une substance qui cristallise, et dont la composition se représente par la formule



$$PhO^3,\ 2(NaO) + 25(HO).$$

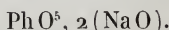
Ce phosphate est efflorescent; il fond dans son eau de cristallisa-

tion. Chauffé à 200 degrés, il abandonne 24 équivalents d'eau, d sorte que la formule qui représente le phosphate de soude doi s'écrire



$$PhO^5,\ [2(NaO)+HO]+24(HO).$$

Chauffé seulement à 200 degrés et remis en présence de l'eau, i cristallise de nouveau et retient 25 équivalents d'eau. Mais chauff au rouge, il fond en perdant son dernier équivalent d'eau. Il cor-respond alors à la formule



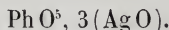
$$PhO^5,\ 2(NaO).$$

Pyrophosphate de soude. — Le phosphate de soude fondu, re-pris par l'eau, donne des cristaux qui diffèrent du précédent; il ne sont plus efflorescents, et ne contiennent que 10 équivalent d'eau, qu'ils perdent facilement aux températures élevées. La for-mule de ce phosphate est



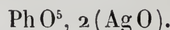
$$PhO^5,\ 2(NaO)+10(HO).$$

L'altération qu'a subie le premier phosphate est plus profond encore que ne l'indiquent ces compositions sous le rapport de l'eau Avant calcination, il donne avec les sels d'argent un phosphat jaune tribasique:



$$PhO^5,\ 3(AgO).$$

Après calcination, il se forme dans le sel repris par l'eau u phosphate blanc:



$$PhO^5,\ 2(AgO).$$

Dans le premier cas, la liqueur devient acide:



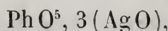
$$\left\{\begin{matrix} PhO^5,\ [2(NaO+HO)] \\ +3(AzO^5,\ AgO) \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} PhO^5,\ 3(AgO) \\ +2(AzO^5,\ NaO) \end{matrix}\right\} + AzO^5,\ HO$$

Dans le second cas, la liqueur reste neutre, car



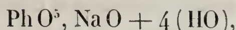
$$\left\{\begin{matrix} PhO^5,\ 2(NaO) \\ +2(AzO^5,\ AgO) \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} PhO^5,\ 2(AgO) \\ +2(AzO^5,\ NaO) \end{matrix}\right\}.$$

Si l'on ajoute au phosphate de soude ordinaire un excès d'acid phosphorique, on obtient de nouveaux cristaux qui donnent encor avec le sel d'argent le phosphate d'argent:



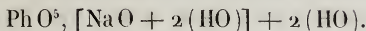
$$PhO^5,\ 3(AgO),$$

dont la composition est représentée par



$$PhO^5, NaO + 4(HO),$$

qu'il faut formuler



$$PhO^5, [NaO + 2(HO)] + 2(HO).$$

Entre 150 et 200 degrés, ce sel perd, outre l'eau de cristallisation, 1 équivalent d'eau pour devenir



$$PhO^3, (HO, NaO),$$

c'est-à-dire pyrophosphate.

Métaphosphate. — Chauffé plus fort, toute l'eau disparaît; il ne reste plus qu'un phosphate PhO^5, NaO qui, avec les sels d'argent, donne un phosphate PhO^5, AgO.

Si nous traitons le phosphate de soude, que nous avons étudié le premier, par un grand excès de soude, on remplace le troisième équivalent d'eau par la soude, et nous obtiendrons un phosphate $PhO^5, 3(NaO)$, sur lequel la chaleur sera sans action. Il forme un sel jaune avec les sels d'argent.

La soude forme donc avec l'acide phosphorique six combinaisons qui correspondent, savoir :

Trois à l'acide ordinaire.	Deux à l'ac. pyrophosphoriq.	Une à l'ac. métaphosph.
$PhO^5, 3(NaO)$;	$PhO^5, 2(NaO)$;	PhO^3, NaO.
$PhO^5, [2(NaO), HO]$;	$PhO^5, (NaO, HO)$.	»
$PhO^5, [NaO, 2(HO)]$.	»	»

BARIUM ET SELS DE BARYTE.

Le barium métallique est à peine connu; il est d'un prix élevé qui l'éloigne de toute application industrielle. S'il ne fournissait dans l'analyse par les sels qu'il forme des moyens précieux pour déceler la présence du soufre et de l'acide sulfurique, et s'il n'entrait pas à l'état de sulfate de baryte dans la composition de quelques pâtes et de quelques couvertes, nous n'en parlerions pas.

Barium. — A l'état métallique, c'est un corps qui présente la couleur et l'éclat de l'argent; il est plus pesant que l'eau; sa densité varie entre 4 et 5.

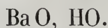
Le poids de son équivalent est égal à 68.

Le barium forme avec l'oxygène deux composés : le protoxyde, qu'on nomme *baryte*, et le bioxyde de barium.

PROTOXYDE DE BARIUM. — La baryte, qui seule nous intéresse, se rencontre en assez grande abondance dans quelques minéraux à l'état de sulfate et de carbonate. On la prépare à l'état de pureté, en décomposant par la chaleur l'azotate de baryte. Il reste dans la cornue, dans laquelle on a placé ce sel, une masse spongieuse, grisâtre, fusible seulement à la température du feu de forge; c'est la baryte, elle a pour formule

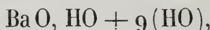

$$BaO.$$

Très-avide d'eau, elle l'absorbe avec dégagement de chaleur et de lumière pour former un hydrate que la température la plus élevée ne peut détruire. Cet hydrate a pour formule


$$BaO, HO.$$

Il est plus fusible que la baryte anhydre.

La baryte est plus soluble à chaud qu'à froid. L'eau en dissout les 0,10 de son poids à 100 degrés, et seulement les 0,05 à la température ordinaire. Une dissolution saturée à chaud dépose, par le refroidissement, des cristaux qui ont pour formule


$$BaO, HO + 9(HO),$$

et qui perdent par la chaleur 9 équivalents d'eau. Le soufre et le phosphore décomposent la baryte : il se forme des sulfates et des sulfures, ou des phosphates et des phosphures.

SULFURE DE BARIUM. — Lorsqu'on décompose le sulfate de baryte par le charbon, on obtient du sulfure de barium, dont la formule


$$BaS$$

correspond à celle de la baryte; ce composé cristallise en lames nacrées lorsqu'on le reprend par l'eau pour l'isoler du charbon en excès et du sulfate non décomposé; sa saveur est âcre et sulfureuse. Un excès d'eau le décompose en baryte et sulfhydrate de sulfure :


$$2(BaS) + HO = BaO + HS, BaS.$$

Les acides le décomposent en dégageant de l'hydrogène sulfuré :

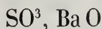

$$BaS + ClH = ClBa + HS.$$

On l'utilise dans les laboratoires pour préparer l'hydrogène sulfuré.

Carbonate de baryte. — On rencontre dans la nature la baryte en combinaison avec l'acide carbonique ; ce sel se présente en masses ordinairement translucides ; il est d'une densité égale à 4,33, de couleur jaune-grisâtre, soluble à peine dans l'eau froide, mais plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. On peut l'obtenir parfaitement blanc, en décomposant, par du carbonate de soude, l'azotate ou le chlorure de barium. Il se forme encore par le contact de l'acide carbonique avec l'eau de baryte.

Sulfate de baryte. — De même que le carbonate de baryte, le sulfate, qu'on nomme *barytine*, se trouve dans la nature. Sa pesanteur spécifique considérable lui a fait donner le nom de *spath pesant*. Il sert à la préparation de quelques pâtes et de quelques glaçures ; mais il ne fonctionne, surtout lorsqu'il s'agit de porcelaines, que comme baryte. Le sulfate de baryte est décomposé par l'acide silicique sous l'influence de la température de cuisson, qu'on peut évaluer à 1,600 degrés. Toutefois, l'emploi du sulfate de baryte est borné. Sujet à se trouver en mélange naturel avec des substances métalliques, il faudrait avoir recours à des opérations d'épluchage souvent dispendieuses.

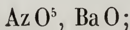
Le sulfate de baryte est peu soluble dans l'acide sulfurique concentré, complétement insoluble dans l'eau pure, comme dans l'eau chargée d'acide azotique. Il sert à déceler et à peser l'acide sulfurique contenu dans les liquides dont on ne connaît pas la composition. Il a pour formule



$$SO^3, Ba O$$

et se prépare à l'état de pureté par voie de double décomposition.

Azotate de baryte. — Ce sel s'obtient en décomposant par l'acide azotique le sulfure de barium. C'est un sel anhydre qui a pour formule



$$Az O^5, Ba O ;$$

il cristallise en octaèdres réguliers, qui fondent avant de se décomposer et qui servent fréquemment, concurremment avec l'acétate et le chlorure de barium, à découvrir et doser l'acide sulfurique.

CALCIUM ET SELS DE CHAUX.

La chaux et les composés auxquels elle donne naissance avec les acides carbonique, sulfurique, silicique, phosphorique, bo-

rique, etc., présentent pour le potier un intérêt d'autant plus grand, que ces produits s'offrent à lui sous des formes variées et sans de grandes dépenses.

CALCIUM. — Les propriétés du calcium, à l'état de métal, sont à peine connues. Blanc, brillant, semblable à l'argent, il ne fond qu'à la plus haute température; il décompose l'eau sans le secours d'un acide.

Le poids de son équivalent est égal à 20.

Il forme avec l'oxygène deux combinaisons : le protoxyde et le bioxyde.

Protoxyde de calcium. — Le protoxyde de calcium, qu'on désigne aussi souvent par le nom de *chaux*, est blanc et caustique. il attaque vivement les matières animales, ramène au bleu la teinture de tournesol rougie, verdit fortement le sirop de violette, et rougit la teinture de curcuma. Sa densité est égale à 2,3. Il est infusible aux températures les plus élevées de nos fourneaux, mais il forme, avec la silice et les silicates alcalins, des silicates doubles dont les verriers et les potiers tirent tous les jours un très-grand parti.

On obtient la chaux à l'état de pureté en chauffant au degré convenable le marbre ou la craie; sous l'influence de la chaleur, l'acide carbonique reprend l'état gazeux, et s'il peut se dégager librement, il abandonne l'oxyde avec lequel il était combiné. Nous n'avons pas à donner ici le détail des méthodes au moyen desquelles on obtient la chaux dont les arts industriels font usage. Bornons-nous à faire remarquer que ces appareils sont intermittents ou continus. Dans les premiers, le travail est interrompu lorsque la chaux est cuite : on l'enlève, on charge de nouveau pour cuire une seconde fois. Dans les seconds, il n'y a pas interruption dans l'activité des foyers.

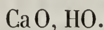
Dans les deux systèmes de fours, on calcine des pierres calcaires plus ou moins pures. La chaux qu'on obtient dans les fours prend le nom de *chaux vive;* elle a pour formule



$$CaO;$$

par conséquent, elle est anhydre. Lorsqu'on l'arrose avec de l'eau qu'on verse avec précaution, il y a dégagement de chaleur, combinaison, et le résultat de la réaction est une matière blanche,

pulvérulente, qui représente la composition de la chaux vive à laquelle s'est ajouté, comme avec la baryte, 1 équivalent d'eau; l'hydrate de chaux a donc pour formule



$$CaO, HO.$$

On l'appelle encore *chaux hydratée* ou *chaux éteinte*. La chaux vive qu'on abandonne à l'air absorbe l'acide carbonique et la vapeur d'eau, se délite et se transforme en une combinaison dont la composition est représentée par la formule

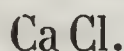


$$CO^2, CaO + CaO, HO.$$

L'hydrate de chaux abandonne facilement son eau sous l'influence de la chaleur. Il est léger et reste en suspension dans l'eau, qui en dissout à froid à peine un millième de son poids et beaucoup moins encore à chaud. Le mélange d'hydrate de chaux et d'eau prend le nom de *lait de chaux*.

Si dans l'industrie du verre on se sert quelquefois de chaux vive ou de chaux éteinte, on n'introduit jamais cette base dans les poteries ou leurs glaçures qu'à l'état de calcaire ou de sulfate. En effet, il n'est pas nécessaire, dans le cas qui nous occupe, d'obtenir une matière exempte de bulles, comme pour les verres à vitres ou les glaces.

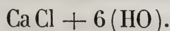
Chlorure de calcium. — Le chlore, mis en contact avec la chaux, la décompose à la chaleur rouge; il se dégage de l'oxygène, il se forme du chlorure de calcium. On obtient ce même composé lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique, soit la chaux, soit le carbonate de chaux; c'est un sel déliquescent qui a pour formule



$$CaCl.$$

Il prend donc toujours naissance dans les analyses des poteries toutes les fois qu'on traite ces corps par l'acide chlorhydrique, soit avant, soit après l'attaque au carbonate de soude.

Une dissolution de chlorure de calcium saturée à chaud laisse déposer des cristaux qui ont pour formule

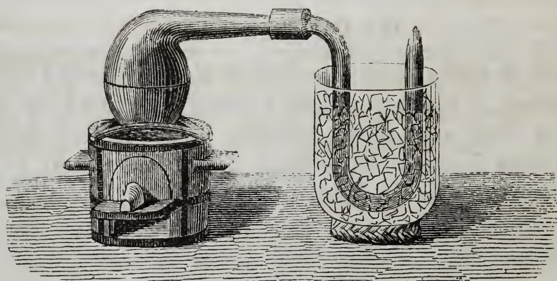


$$CaCl + 6(HO).$$

Fluorure de calcium. — On trouve dans un grand nombre de filons ou de gîtes métallifères des cristaux d'une espèce particulière, à laquelle les minéralogistes donnent le nom de *spath fluor*.

Cette matière n'est autre chose que le fluorure de calcium, tantôt incolore, tantôt présentant des teintes violettes ou verdâtres. Il cristallise sous forme régulière, soit en cubes, soit en octaèdres. La chaleur ne le décompose pas; il fond et devient fluide sous l'influence d'une température élevée. Nous avons vu qu'il servait à préparer l'acide fluorhydrique; il suffit de le décomposer par l'acide sulfurique monohydraté dans l'appareil *fig.* 31.

Fig. 31.



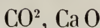
Le fluorure de calcium se forme dans l'analyse des matières contenant de la chaux, quand on traite celles-ci par l'acide fluorhydrique.

Le fluorure de calcium est introduit aussi dans la composition de quelques pâtes de porcelaine et dans les glaçures qui les recouvrent. Sous l'influence de la chaleur et de l'acide silicique, le fluor est dégagé. Le sel n'agit alors dans ces matières qu'en raison de la chaux qu'il contient. Si la substance renferme de l'alumine, la fusibilité doit varier par suite de la concentration de l'alumine dans la matière qui perd une partie d'acide silicique à l'état de fluorure de silicium.

Carbonate de chaux. — La chaux forme avec l'acide carbonique une combinaison que la nature nous offre sous les formes les plus variées, dans des états de pureté très-différents. Le spath d'Islande et l'arragonite, les marbres blancs représentent le carbonate de chaux à peu près pur, cristallisé ou cristallin. Les diverses variétés de calcaires grossiers représentent, avec la craie, le carbonate de chaux désigné sous le nom de *calcaire amorphe*.

A l'état de pureté, le carbonate de chaux est incolore, insoluble dans l'eau pure et soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique;

il est anhydre; la formule



$$CO^2, CaO$$

exprime sa composition. On connaît toutefois une combinaison de ce carbonate avec 5 équivalents d'eau; mais les variétés que nous avons citées sont anhydres.

Sous l'influence de la chaleur, il perd son acide carbonique et se convertit en chaux vive. Sous l'influence de la silice et des silicates alcalins, il se forme des silicates fusibles avec dégagement d'acide carbonique.

Le carbonate de chaux entre soit comme matière antiplastique dans la pâte des poteries communes, des faïences communes, de quelques porcelaines dures, de la porcelaine tendre, soit comme matière fondante dans la composition des verres à glaces, à vitres, à bouteilles, dans la composition d'un assez grand nombre de glaçures.

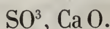
Les calcaires que l'on emploie comme fondant sont rarement pris dans les variétés pures de carbonate de chaux. Ce sont, suivant la localité, des calcaires compactes de diverses époques géologiques, qui renferment toujours un peu d'argile et qui, plus souvent colorés par des matières combustibles que par du fer, perdent leur couleur au feu. Généralement, ce sont des marnes calcaires, ou des marnes sableuses, ou même des dolomies. Dans quelques circonstances, on prend dans la craie blanche le calcaire qu'on fait entrer comme fondant; c'est un calcaire beaucoup plus pur qu'on ne pense, comme le montrent les analyses qu'on a faites des craies de Meudon et de Bougival. Ces carbonates de chaux contiennent, en effet, de 0,95 à 0,96 de carbonate de chaux pur, et seulement 0,05 à 0,04 de matières étrangères.

Dans plusieurs cas, la température à laquelle la poterie doit cuire est insuffisante pour calciner la chaux; alors le calcaire n'y est point introduit comme fondant, et la pâte de la poterie, comme celle de la faïence et des poteries communes, fait effervescence avec l'acide azotique. Dans d'autres cas, l'acide carbonique est dégagé par la température de la cuisson, comme dans la porcelaine. Il faut remarquer alors que ce n'est plus du carbonate de chaux qu'on introduit ici comme dégraissant, mais de la chaux comme fondant. On calcule, dans ce cas, d'après les proportions du carbonate employé, la quantité de la chaux réellement intro-

duite. On sait que la chaux n'entre que pour les 0,56 du poids du calcaire supposé pur.

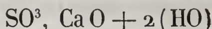
Sulfate de chaux. — La chaux se combine avec l'acide sulfurique pour former un composé dont le fabricant de poteries fait un grand usage. Le *plâtre*, le *gypse*, la *pierre à Jésus*, qu'on emploie dans les constructions, dans l'établissement des moules, dans la composition de certaines pâtes et de quelques glaçures, ne sont que des variétés de sulfate de chaux naturel. Le sulfate de chaux se présente sous deux états différents : il est anhydre ou hydraté.

Sulfate de chaux anhydre. — Anhydre, il constitue le minéral connu sous le nom d'*anhydrite*. Sa formule est



$$SO^3, CaO.$$

Sulfate de chaux hydraté. — A l'état hydraté, ce sel retient en combinaison 2 équivalents d'eau qu'il abandonne au-dessous de 200 degrés. Le sulfate de chaux hydraté



$$SO^3, CaO + 2(HO)$$

cristallise en grandes tables transparentes qui se clivent facilement et présentent la forme de prismes droits quadrangulaires à base rhomboïdale, et qui sont généralement groupés en *fer de lance*. Opaques, ces cristaux prennent le nom d'*albâtre gypseux*.

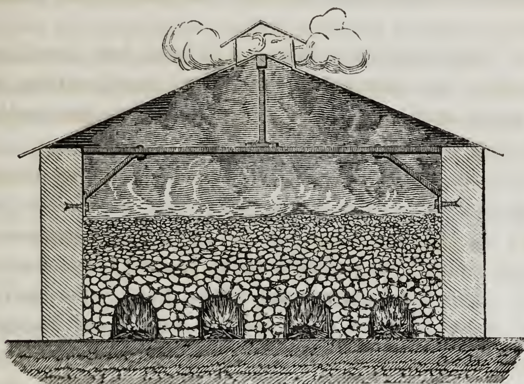
Le sulfate de chaux est insipide, ou d'une saveur légèrement amère; il est incolore, indécomposable par la chaleur. Une partie de plâtre exige pour se dissoudre 330 parties d'eau; il est plus soluble dans l'acide sulfurique concentré; il retient 21 pour 100 d'eau de cristallisation.

Avant calcination, il présente la dureté de la pierre; après la déshydratation, il devient pulvérulent et farineux. Quand, dans cet état, on le met en contact avec l'eau, il s'hydrate de nouveau; en se combinant avec les 2 équivalents que la chaleur lui avait enlevés, il reprend sa dureté primitive. C'est sur cette propriété qu'est basé l'emploi du plâtre dans les constructions et dans la fabrication des moules; il augmente de volume au moment où il fait *prise*. Il donne, en conséquence, des épreuves très-nettes qui reproduisent tous les détails du moule.

La cuisson du plâtre s'opère dans des fours analogues à celui

représenté *fig.* 32. On forme avec les plus gros morceaux de

Fig. 32.



pierre à plâtre crue, telle qu'on la retire du sol, une série de petites voûtes très-rapprochées les unes des autres, et qu'on recouvre de morceaux un peu plus petits. On diminue la grosseur des morceaux avec la hauteur à laquelle on s'élève; on allume ensuite sous chaque voûte des fagots ou tout autre combustible analogue, susceptible de donner une flamme longue qui, pénétrant dans toute la masse par les interstices que laissent entre eux les fragments du gypse, enlève à ces derniers leur eau de cristallisation. Le plâtre suffisamment cuit est réduit en poudre sous des battes de bois, ou mieux à l'aide de moulins. On le livre au commerce tout broyé et prêt à être gâché.

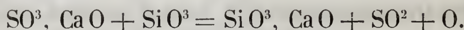
Le plâtre destiné soit aux moules, soit au moulage des objets délicats, doit être cuit avec un grand soin et surtout hors du contact du combustible. On choisit les variétés les plus pures, et la cuisson s'opère dans des fours analogues à ceux dont se servent les boulangers, à des températures bien inférieures au rouge sombre. En effet, le plâtre trop cuit, dont la calcination est obtenue par une chaleur trop élevée, prend difficilement, parce que l'hydratation est lente.

Le plâtre, une fois préparé, doit être conservé bien à l'abri de l'humidité de l'air; sans cette précaution, il s'hydrate peu à peu; il *s'évente* et perd alors une partie de sa qualité; il durcit peu et

ressemble à du plâtre qui n'aurait reçu qu'une cuisson imparfaite. On donne au plâtre, à volonté du reste, l'aspect compacte ou poreux, suivant la quantité d'eau dont on l'abreuve au moment de sa prise.

Dans la fabrication des moules qui doivent être absorbants, on le *gâche* clair : les cristaux qui se forment s'enchevêtrent en laissant un grand nombre de vides. Pour le moulage des modèles, on *gâche* serré pour obtenir des pièces plus résistantes.

Le sulfate de chaux, en contact avec les matières organiques, s'altère et se trouve réduit à l'état de sulfure de calcium qui, sous l'influence de l'acide carbonique de l'air, donne naissance à de l'hydrogène sulfuré; ce phénomène se produit d'une manière remarquable dans la pourriture des pâtes. Nous y reviendrons. Ce même sel abandonne les éléments qui constituent l'acide sulfurique qu'il renferme, quand on le chauffe en mélange intime avec le sable; au rouge vif, il se forme du silicate de chaux, de l'acide sulfureux et de l'oxygène :



$$SO^3, CaO + SiO^3 = SiO^3, CaO + SO^2 + O.$$

La réaction est favorisée par la présence de la vapeur d'eau. C'est donc simplement par la chaux que le sel contient qu'il doit agir dans les pâtes et couvertes de porcelaines dures auxquelles on le mêle. Il convient, dans tous les cas, de tenir compte, lorsqu'on en fait usage dans ces circonstances, des impuretés telles que l'argile, le sable, etc., que cet élément contient souvent.

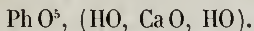
Le gypse ou pierre à plâtre se présente en couches puissantes dans les terrains tertiaires, comme le bassin de Paris, ou dans la formation des marnes irisées, ou bien en amas irréguliers dans les différents terrains secondaires; on le rencontre fréquemment en amas associés au sel gemme, au soufre, etc. Le plâtre le plus estimé paraît être celui qui provient des environs de Paris.

Phosphates de chaux. — L'acide phosphorique s'unit en plusieurs proportions avec la chaux. Les composés tribasiques, c'est-à-dire ceux qui correspondent à l'acide phosphorique ordinaire, ont été les plus étudiés.

Phosphate de chaux des os. — On le rencontre dans le règne minéral; préparé artificiellement en versant du chlorure de calcium, goutte à goutte, dans une dissolution de phosphate d'am-

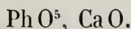
moniaque contenant un excès d'alcali, c'est un sel incolore, insoluble dans l'eau, non décomposable par la chaleur, mais soluble dans presque tous les acides. On rencontre dans la nature un phosphate de chaux basique, ayant la même composition que le phosphate des os. On lui donne le nom de *phosphorite*.

Métaphosphate de chaux. — Lorsqu'on traite par l'acide sulfurique la cendre d'os, on obtient un phosphate acide de chaux qui a pour formule



$$PhO^5, (HO, CaO, HO).$$

Ce sel, soumis à la chaleur, se transforme en métaphosphate de chaux,



$$PhO^5, CaO.$$

Ce sel entrera certainement un jour, comme fondant, dans un grand nombre de composés céramiques.

Le phosphate de chaux, introduit dans la fabrication des poteries, mais presque uniquement, jusqu'à présent, dans la pâte des porcelaines tendres, n'est pas pris dans le règne minéral; il est trop rare en masse dans la nature et devient souvent d'une exploitation et d'une épuration difficiles. Cependant on pourrait peut-être employer le phosphorite fibreux de Logrosan en Estramadure, qui forme des collines entières, ou celui d'Amberg en Bavière, moins abondant et renfermant une quantité plus ou moins considérable de silice, à laquelle il faudrait avoir égard dans le dosage qu'on adopterait. Le phosphate de chaux en usage dans les procédés céramiques actuels est tiré des os de grands animaux. Ils viennent d'Amérique et d'Irlande. Ce sont principalement des os de bœufs et des os durs des extrémités; on rejette, comme donnant de la couleur à la pâte, les os de cheval et de porc. Ces os sont nettoyés, dégraissés ensuite par ébullition dans de grandes chaudières, puis calcinés, tantôt en plein air, tantôt dans des vases fermés, en fer, dans lesquels ils sont soumis à la distillation pour en extraire le carbonate d'ammoniaque; ce dernier sel se transforme en sel ammoniac par son contact avec le sel marin. Ces os sont encore colorés par du charbon non brûlé, qu'on fait disparaître au moyen d'une nouvelle calcination dans des fourneaux convenables, desquels ils sortent parfaitement blancs. On les broie finement pour les faire entrer immédiatement dans la composition des pâtes.

On a signalé récemment dans le nord de la France, et particulièrement dans les départements de la Seine-Inférieure, de l'Oise, du Pas-de-Calais, du Nord, de l'Aisne, des Ardennes, de la Meuse, de la Marne, de la Haute-Marne, de l'Aube et de l'Yonne, l'existence de phosphates fossiles. Ces matières pourraient être avantageusement introduites dans les arts céramiques, comme elles le seront incessamment en agriculture.

Les gîtes se rencontrent à peu près à la surface du sol; ils sont généralement formés par l'agglomération de nodules gros comme des œufs de poule, gris ou verdâtres, empâtés dans la craie sous forme de galets.

Lorsque la roche encaissante est solide, la chaux phosphatée s'y présente en nodules disséminés et empâtés dans la masse.

Lorsque la roche encaissante est meuble, la chaux phosphatée s'y présente indépendante, et constitue sous cette forme des lits réguliers dont l'épaisseur varie entre 10 et 35 centimètres.

En moyenne, la richesse en phosphate des nodules de la première catégorie varie entre 0,32 et 0,60, celle des nodules de la deuxième catégorie entre 0,46 et 0,65.

L'analyse faite sur les amas phosphatés, trouvés agglomérés dans la craie de l'arrondissement de Vouziers (Ardennes), a conduit sur trois échantillons aux résultats suivants :

Argile et silice............	25,66	30,00	35,7
Oxyde de fer.............	traces	traces	traces
Chaux....................	44,54	46,94	32,5
Acide phosphorique........	12,12	11,72	22,0
Acide carbonique..........	7,33	7,66	4,9
Eau et matières volatiles...	10,33	»	4,9

Les phosphates de cette composition pourraient certainement entrer dans la préparation d'un grand nombre des glaçures qu'on applique sur les poteries, peut-être même sur les poteries fines.

Le phosphate de chaux, en mélange sous de faibles proportions, ajoute à la fusibilité du feldspath; c'est un des éléments précieux des pâtes avec lesquelles on fait, par moulage, les boutons céramiques. Introduit en petite quantité dans le verre ou le cristal, il y reste en suspension à la manière de la chaux dans le lait de chaux,

pour former des matières opalines qui conservent toutes les qualités des matières vitreuses, moins la transparence.

Hypochlorite de chaux. — On donne dans le commerce le nom de *chlorure de chaux* au mélange d'hypochlorite de chaux, de chlorure de calcium et d'hydrate de chaux qui résulte de l'action du chlore gazeux sur un excès de chaux éteinte. C'est une matière blanche qui, étant traitée par l'eau, laisse dissoudre de l'hypochlorite de chaux et du chlorure de calcium, et qui jouit de propriétés oxydantes très-énergiques; elle abandonne du chlore avec la plus grande facilité.

On l'emploie dans certaines préparations pour purifier quelques oxydes, comme les oxydes de cobalt et de nickel. On s'en sert encore avec avantage pour opérer la dissolution des métaux précieux, comme l'or et le platine qu'on veut enlever à des pièces qu'on ne peut ni plonger dans des dissolutions acides, ni briser en menus fragments. Le chlore qui se dégage à l'état gazeux maintient les matières à dédorer dans une atmosphère qui dissout les métaux, tels que l'or et le platine.

Nous en ferons l'emploi surtout pour le dédorage des pièces de porcelaines cassées.

Borate de chaux. — Nous avons indiqué déjà qu'on pourrait extraire l'acide borique du borate de chaux que l'Amérique du Sud livre maintenant à l'importation. Un chimiste américain nommé Hayes a découvert ce sel tout formé dans la nature, et les minéralogistes l'ont désigné sous le nom de *hayessine*. On l'extrait de la province Tarapaca du Pérou, très-près du port d'Iquique; il est blanc et se présente sous forme de cristaux soyeux et brillants, agglomérés en nodules plus ou moins volumineux. Le borate de chaux, à l'état de pureté, contiendrait :

Acide borique.............	45,00
Chaux......................	20,00
Eau.........................	35,00

Mais tous les échantillons sont loin de présenter la même richesse en acide borique; les nodules sont en général composés de borates de chaux et de soude, de sulfates et de chlorures en proportions variables, souillés par des matières terreuses adhérentes à la surface des nodules et qui les pénètrent quelquefois. Voici les divers

résultats qui m'ont fourni les analyses de trois sortes de nodules ces données compléteront celles que nous avons déjà présentées en parlant de l'acide borique.

Eau................	41,25	45,50	35,00
Acide borique.......	12,11	30,18	34,74
Chaux..............	16,32	11,00	15,78
Matières terreuses....	8,00	2,50	2,90
Acide sulfurique.....	10,66	1,72	0,34
Soude correspondante.	8,95	7,24	8,33
Chlore..............	2,71	1,73	0,49
Sodium correspondant.	1,50	1,13	0,32
Iodures et bromures..	»	»	»

Ce gisement est voisin de celui des azotates de soude qui nous viennent maintenant en assez grande quantité du Pérou.

MAGNÉSIUM ET SELS DE MAGNÉSIE.

La magnésie, dont la présence est souvent si fréquente dans les roches et les autres substances naturelles qui contiennent de la chaux, se présente quelquefois dans les matériaux que le potier met en œuvre : nous étudierons donc le magnésium et les sels que forme la magnésie, toujours au point de vue céramique, en négligeant ce qui n'est pas immédiatement utile au potier.

Magnésium. — Quel que soit le procédé mis en usage pour se procurer le magnésium métallique, son prix élevé et ses propriétés en rendent l'usage industriel impossible, au moins quant à présent; nous indiquons ses caractères principaux, parce qu'il est le point de départ, comme métal, des sels de magnésie.

Le magnésium, obtenu par l'action de la pile, se présente sous forme de globules à texture tantôt lamelleuse d'un blanc d'argent, tantôt grenue, mate et d'un gris bleuâtre. Sa densité est de 1,74; il fond au-dessus du rouge obscur; inaltérable à l'air sec, il se ternit promptement à l'air humide, en se couvrant d'une couche d'hydrate de magnésie. A la chaleur rouge, il brûle dans l'air avec un vif éclat et se transforme en magnésie; il décompose l'eau lentement à froid, rapidement avec le concours d'un acide; l'acide sulfurique très-concentré, l'acide nitrique fumant l'attaquent avec peine.

Le chlore, le brome, l'iode et le soufre le transforment avec incandescence en chlorure, bromure, iodure, sulfure de magnésium.

Le poids de son équivalent est égal à 12.

Oxyde de magnésium. — L'oxygène ne forme avec le magnésium qu'une seule combinaison qu'on nomme *magnésie*.

La magnésie ne se rencontre pas dans la nature à l'état de liberté ; elle est moins rare en combinaison avec la silice et l'acide carbonique. C'est sous cette forme que les potiers l'introduisent dans celles de leurs pâtes qui nous en présentent.

On obtient la magnésie à l'état isolé par divers moyens : soit qu'on décompose par la potasse caustique les sels de magnésie, soit qu'on remplace la potasse par son carbonate, il faut calciner le précipité, qui est un hydrocarbonate et qui laisse dégager par la chaleur l'acide carbonique et l'eau.

La magnésie se présente sous forme d'une poudre très-legère. On la connaît dans le commerce sous le nom de *magnésie calcinée*.

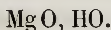
L'azotate de magnésie, décomposé par la chaleur, laisse de même un résidu de magnésie; ainsi préparé, cet oxyde est plus dense que la magnésie calcinée. Dans tous les cas, c'est une matière incolore, réfractaire aux températures les plus élevées que puissent produire les foyers industriels, mais fusible à la température développée par le chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Elle a pour formule



$$MgO$$

lorsqu'elle est anhydre; mais au contact de l'eau, sans développer de chaleur, elle s'unit avec ce liquide pour en retenir 1 équivalent qu'elle abandonne lorsqu'on la chauffe convenablement.

L'hydrate de magnésie a pour formule



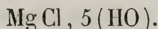
$$MgO, HO.$$

Il est peu soluble dans l'eau; néanmoins l'eau qui a séjourné pendant quelque temps sur la magnésie caustique verdit le sirop de violette et ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide.

La magnésie est insoluble dans la potasse et dans la soude; la chaux la précipite de ses dissolutions.

Chlorure de magnésium. — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur un mélange de charbon et de magnésie, on obtient

du chlorure de magnésium anhydre MgCl. Si l'on fait réagir l'acide chlorhydrique sur le carbonate de magnésie, on obtient, par évaporation, des cristaux de chlorure de magnésium hydraté

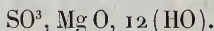


$$MgCl, 5(HO).$$

C'est un sel à saveur amère, très-déliquescent. La chaleur le décompose; de l'acide chlorhydrique se dégage et de la magnésie se sépare. Le chlorure de magnésium se forme dans toutes les analyses des matières qui contiennent de la magnésie, quand on traite ces substances par l'acide chlorhydrique.

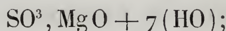
Sulfate de magnésie. — Le sulfate de magnésie se forme toutes les fois qu'on traite par l'acide sulfurique des sels de magnésie; il existera donc dans les résidus de l'attaque des pâtes et glaçures magnésifères par l'acide fluorhydrique. C'est un sel amer, qui cristallise avec facilité en retenant des quantités d'eau variables avec la température à laquelle la cristallisation s'effectue.

Au-dessous de o degré, les cristaux ont pour formule



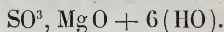
$$SO^3, MgO, 12(HO).$$

A 15 degrés, ils contiennent



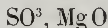
$$SO^3, MgO + 7(HO);$$

au-dessus de 60 degrés, ils contiennent



$$SO^3, MgO + 6(HO).$$

Le sulfate de magnésie est efflorescent, il éprouve la fusion aqueuse; à 240 degrés, il retient encore 1 équivalent d'eau, qu'il abandonne au rouge; il fond alors, et la formule



$$SO^3, MgO$$

représente sa composition.

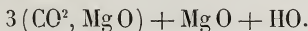
Silicates de magnésie. — Les combinaisons que la magnésie forme avec l'acide silicique sont très-nombreuses; généralement elles sont hydratées, cependant il existe des silicates anhydres. Le péridot, le pyroxène, l'amphibole, sont des silicates de magnésie combinés à d'autres silicates.

Le talc et la stéatite, qui n'est que le talc à l'état terreux, sont introduits quelquefois, mais en petite quantité, dans les pâtes céramiques; ces cas sont cependant rares. Leur plasticité est faible, et leur broyage assez difficile. Dans quelques cas, le talc mis par

enduit, mais sans passer au feu, à la surface de quelques poteries, sert à leur donner un lustre argentin ou même doré; telles sont certaines poteries grossières de l'Inde.

Dans la fabrication de la porcelaine de Vista-Alegre en Portugal, établie par M. Pinto Basto, on emploie un sable blanc talqueux argentin, et dans celle de Vineuf, près Turin, on ajoute du talc blanc aux autres bases magnésiennes et argileuses que cette porcelaine contient.

Carbonate de magnésie. — Lorsqu'on verse dans une dissolution d'un sel de magnésie un carbonate alcalin, il se fait un précipité blanc d'hydrocarbonate de magnésie, dont la composition correspond à la formule



$$3\,(CO^2, MgO) + MgO + HO.$$

Le carbonate de magnésie existe anhydre dans la nature, les minéralogistes l'appellent *giobertite*. Il fait avec l'acide nitrique une effervescence lente.

Les pâtes et glaçures qui renferment de la magnésie doivent la présence de cet oxyde aux silicates et au carbonate de magnésie; ces minéraux sont difficiles à broyer et à réduire en pâte : il faut une trituration très-longue pour obtenir une pâte qui encore n'a que très-peu de liant et qui même, pour être travaillée, nécessite l'addition d'une certaine quantité d'argile plastique. Ces deux roches sont infusibles aux températures les plus élevées des fours à porcelaines, mais elles prennent une retraite considérable que nous évaluerons en son lieu. Ces matières se connaissent en Espagne, à Vallecas, près Madrid; en Piémont, dans les collines de Castellamonte et de Baldissero; en Anatolie, c'est la pierre qu'on nomme vulgairement *écume de mer;* à Salinelle, dans le département du Gard, etc. Elles n'ont été employées, comme élément de pâte céramique, qu'en Espagne et en Piémont. J'en donne ici la composition. La magnésite de Vallecas, contient :

Acide silicique	54
Magnésie	24
Eau	20

La giobertite de Baldissero contient :

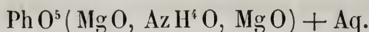
Acide carbonique	49
Magnésie	48

Phosphates de magnésie. — Lorsqu'on verse du phosphate de soude dans la dissolution d'un sel de magnésie, on obtient un sel dont la composition correspond à la formule



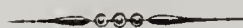
$$PhO^5(MgO,\ HO,\ MgO) + Aq.$$

Si la précipitation se fait en présence d'ammoniaque, le sel a pour formule



$$PhO^5(MgO,\ AzH^4O,\ MgO) + Aq.$$

Ce sel est complétement insoluble; il sert à doser la magnésie dans l'analyse quantitative.



SEPTIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

Aluminium; alumine; chlorure d'aluminium; sels d'alumine; sulfates simples; sulfates doubles, aluns; hydrosilicates; argiles, marnes, kaolins; silicates alumineux multiples; feldspath, orthose, albite; mica; roches, pétrosilex, pegmatite, granite.

SUITE DES MÉTAUX.

ALUMINIUM ET SELS D'ALUMINE.

L'aluminium, à peine connu dans les laboratoires, est actuellement à la veille de recevoir des applications industrielles : c'est le premier des métaux dont nous avons fait l'étude jusqu'à présent qui présente, au point de vue de l'industrie, une résistance convenable aux agents atmosphériques.

Sans entrer dans les détails pratiques des opérations dont l'ensemble constitue la fabrication de l'aluminium pur, nous nous étendrons sur ce métal plus que nous ne l'avons fait sur ceux que nous avons examinés, parce qu'il se rattache plus directement par l'alumine, c'est-à-dire par son oxyde, aux éléments principaux de la plupart des poteries.

Aluminium métallique. — L'aluminium pur, préparé soit par la décomposition du chlorure d'aluminium au moyen du sodium, soit par la décomposition du chlorure double d'aluminium et de sodium au moyen de la pile, a l'aspect métallique, lorsqu'il a été fondu. Il possède l'éclat de l'argent avec une légère teinte bleuâtre. Très-ductile et très-malléable, on peut l'étirer en fils très-minces d'une grande ténacité. Il possède une belle sonorité, qu'on ne rencontre chez aucun métal simple et seulement chez quelques alliages. Il est très-fusible, moins que le zinc, mais plus que l'argent; il est très-bon conducteur de l'électricité. Sa densité, égale à 2,56, peut s'élever jusqu'à 2,7 par le laminage.

L'air et l'oxygène ne font subir à l'aluminium aucune altération,

tant à la température ordinaire qu'à la chaleur rouge : on ne peut l'oxyder dans un fourneau de coupelle, même à la température la plus élevée. L'eau ne l'altère pas, soit à la température ordinaire, soit à la température de l'ébullition : il résiste encore à la chaleur rouge sombre ; mais aux températures plus élevées, l'aluminium décompose l'eau, s'empare de l'oxygène et se transforme en alumine, qui forme une légère pellicule.

L'acide azotique et l'acide sulfurique faibles ou concentrés n'agissent pas sur l'aluminium à la température ordinaire. Ils l'attaquent faiblement à la température de l'ébullition. Le véritable dissolvant de l'aluminium est l'acide chlorhydrique faible ou concentré; la dissolution est rapide et l'action très-énergique. A l'état gazeux, cet acide agit encore et forme du chlorure d'aluminium très-volatil. L'hydrogène sulfuré n'exerce aucune action sur l'aluminium.

L'aluminium ne s'allie pas au plomb, il ne s'amalgame pas au mercure; il donne avec le cuivre des alliages légers, très-durs et cassants; avec le fer et l'argent, il forme des alliages très-blancs. Avec le carbone et le silicium, on obtient des composés analogues à la fonte, gris, grenus, cassants, à cassure cristalline. Ces propriétés intéressantes, sur lesquelles le cadre de ces Leçons ne nous permet pas de nous arrêter davantage, seront sans doute utilisées dans les applications, lorsque cette fabrication aura définitivement pris place dans l'industrie métallurgique.

Oxyde d'aluminium. — L'aluminium forme avec l'oxygène une seule combinaison, connue depuis longtemps sous le nom d'*alumine*, et que l'on trouve en quantités considérables dans la nature, tantôt à l'état de liberté, tantôt à l'état de combinaison. Sous cette dernière forme, elle fait partie intégrante des produits importants que nous étudierons sous le nom d'*argiles;* elle entre dans la composition des marnes, des feldspaths, du mica, etc.

Lorsque l'alumine est pure, on lui donne le nom de *corindon*. Le corindon est après le diamant la substance la plus dure que l'on connaisse. Sa dureté est égale à 3,97; il cristallise en dodécaèdres, quelquefois en prismes hexaèdres. Il prend des noms différents, suivant sa transparence et les colorations qu'il présente. Transparent et incolore, on le nomme *corindon hyalin;* bleu, *saphir;* jaune, *topaze;* rouge, *rubis;* violet, *améthiste*. Ces diverses

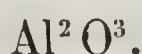
variétés constituent les pierres précieuses, dont la valeur est quelquefois comparable à celle du diamant.

L'*émeri* n'est que du corindon souillé d'oxyde de fer. La dureté de ce corps le fait employer pour polir les corps durs, les agates, les glaces, les grains et surfaces sèches qui retirent à la porcelaine ses qualités commerciales.

Alumine anhydre. — L'alumine s'obtient artificiellement avec la composition du corindon, en calcinant au rouge le sulfate d'alumine ou l'alun ammoniacal : tous les éléments volatils qui entrent dans la composition de ces sels se volatilisent sous l'influence de la chaleur; il reste de l'alumine parfaitement pure.

Ainsi préparée, l'alumine est blanche, elle happe à la langue; infusible aux plus hautes températures qu'on puisse produire dans nos foyers industriels, elle entre en fusion dans la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, devient fluide et peut être étirée en fils.

L'alumine est indécomposable par la chaleur, elle se colore en bleu très-vif, quand on la chauffe avec le nitrate de cobalt, en rose pâle avec le nitrate de magnésie; elle est indécomposable par le chlore; pour former du chlorure d'aluminium, il faut mettre en jeu les affinités réunies du chlore pour le métal, et du carbone pour l'oxygène. L'alumine anhydre a pour formule



$$Al^2 O^3.$$

L'alumine anhydre se dépose avec tous les caractères et toutes les propriétés du corindon, lorsqu'on fait évaporer au grand feu des fours à porcelaine un mélange de 4 parties de borax fondu pour 1 partie d'alumine pure. (Ebelmen.)

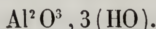
Alumine hydratée. — On obtient l'alumine hydratée lorsqu'on décompose par l'ammoniaque l'alun ou le sulfate d'alumine en dissolution dans l'eau; il se forme un volumineux précipité qui est de l'alumine hydratée; la chaleur rouge le transforme en alumine anhydre, insoluble dans les acides et les alcalis étendus. L'acide sulfurique concentré et les alcalis la dissolvent à la température de l'ébullition.

L'alumine hydratée retient une forte proportion d'eau qu'elle abandonne au rouge. Insoluble dans l'eau, elle se dissout très-peu dans l'ammoniaque. Le carbonate et le sulfhydrate d'ammoniaque

ne la dissolvent pas. Calcinée avec de faibles quantités de chromate acide de potasse, elle donne la coloration rose caractéristique des rubis naturels. L'alumine est très-soluble dans la potasse et dans la soude, l'ammoniaque ne la précipite pas de ces dissolutions; il convient de saturer d'abord par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur accuse une réaction nettement acide.

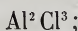
La combinaison de l'alumine avec la magnésie est très-répandue et constitue le *spinelle*.

L'hydrate d'alumine existe tout formé dans la nature. La gybsite a pour formule



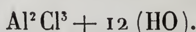
$$Al^2O^3, 3(HO).$$

Chlorure d'aluminium. — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur un mélange de charbon et d'alumine intimement mêlés, et chauffés au rouge, on obtient du chlorure d'aluminium. C'est un corps solide, qui cristallise sous forme de lamelles incolores quand il est pur, ordinairement coloré en jaune verdâtre quand il contient du fer: il se dissout avec bruit dans l'alcool et dans l'eau; il distille à quelques degrés au-dessus de 100 degrés; il correspond à l'alumine. Sa composition est représentée par la formule



$$Al^2Cl^3;$$

il fume à l'air et se liquéfie en absorbant 12 équivalents d'eau : c'est alors un composé qui a pour formule

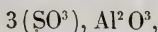


$$Al^2Cl^3 + 12(HO).$$

Le chlorure d'aluminium en dissolution dans l'eau se décompose en alumine et gaz acide chlorhydrique; il se forme quand on traite les substances qui contiennent de l'alumine par l'acide chlorhydrique, après la fusion avec le carbonate de soude.

Sulfates d'alumine. — L'acide sulfurique peut se combiner avec l'alumine en diverses proportions; on connaît un sulfate neutre, un sulfate bibasique, un sulfate tribasique.

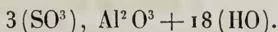
Sulfate neutre d'alumine. — Ce sel, qui a pour formule



$$3(SO^3), Al^2O^3,$$

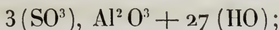
est de beaucoup le plus important des sulfates d'alumine; il cristallise en petites lames flexibles d'un éclat nacré, à saveur sucrée et astringente; il est soluble dans l'eau, à peine soluble dans

l'alcool; il retient 18 équivalents d'eau. La formule qui représente sa composition est



$$3(SO^3),\ Al^2O^3 + 18(HO).$$

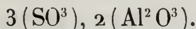
Quand on le fait cristalliser à de basses températures, il retient 27 équivalents d'eau, et devient



$$3(SO^3),\ Al^2O^3 + 27(HO);$$

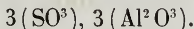
quand on le chauffe, il fond d'abord, se boursoufle et se décompose ensuite, en laissant un résidu d'alumine. On le prépare directement en unissant l'acide sulfurique et l'alumine en gelée. Dans la pratique de l'industrie, on se sert, pour préparer ce sel, de l'argile de kaolin qu'on traite par l'acide sulfurique concentré; pour rendre le kaolin plus facilement soluble, on le fait chauffer pendant plusieurs heures à la température d'environ 300 degrés : le sulfate d'alumine est repris par l'eau. Ce sel est la base des *aluns d'alumine*.

Sulfate bibasique d'alumine. — Ce sel, qu'on obtient en faisant digérer le sulfate neutre d'alumine avec l'hydrate d'alumine, a pour formule



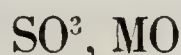
$$3(SO^3),\ 2(Al^2O^3).$$

Sulfate tribasique d'alumine. — Lorsqu'on verse une petite quantité d'ammoniaque dans une dissolution de sulfate neutre d'ammoniaque, il se fait un dépôt grenu cristallin d'un sulfate d'alumine qui a pour formule



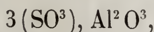
$$3(SO^3),\ 3(Al^2O^3).$$

ALUNS. — Nous avons vu que dans les sulfates neutres l'oxygène de l'acide sulfurique était à l'oxygène de la base dans le rapport de 3 à 1. Tous les oxydes, comme la potasse, la soude, ne contenant que 1 équivalent d'oxygène, forment donc des sulfates dont la composition se représente par la formule



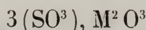
$$SO^3,\ MO$$

(M étant le symbole du métal). Les oxydes qui contiennent 3 équivalents d'oxygène comme ceux d'alumine Al^2O^3, forment des sulfates neutres dont la composition est représentée par les formules



$$3(SO^3),\ Al^2O^3,$$

et d'une manière générale

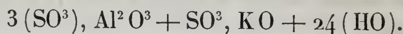


$$3(SO^3), M^2O^3$$

(M étant le symbole du métal). Ces deux classes de sulfate ont une grande tendance à s'unir pour former des sels doubles. On donne le nom d'*alun* aux sels doubles formés par ces sulfates.

Ces sels affectent la même forme cristalline; ils cristallisent en cubes ou en octaèdres; tous absorbent, pour cristalliser, 24 équivalents d'eau. Un alun ne contiendra donc pas nécessairement de l'alumine ni de la potasse. On peut remplacer le premier oxyde par le peroxyde de fer, le peroxyde de chrome, le sesquioxyde de manganèse, etc. La potasse, à son tour, peut être remplacée par la soude ou l'ammoniaque. Nous étudierons d'une manière particulière les aluns alumineux de potasse et d'ammoniaque.

Alun de potasse. — Les sulfates de potasse et d'alumine, mis en présence, se combinent avec la plus grande facilité; il suffit de mélanger deux dissolutions de ces sels pour obtenir une substance nouvelle qui correspond à la formule



$$3(SO^3), Al^2O^3 + SO^3, KO + 24(HO).$$

Ces cristaux sont ou des cubes ou des octaèdres, ou quelquefois encore ils participent de ces deux formes, les faces du cube remplaçant les angles de l'octaèdre. L'alun à base de potasse est peu soluble à froid, beaucoup plus soluble à chaud.

Cent parties à 0 degré ne dissolvent que 3 parties d'alun; le même poids d'eau, à la température de l'ébullition, peut dissoudre jusqu'à 357 parties de ce même sel. L'alun s'effleurit à l'air; sous l'influence de la chaleur, il fond vers 92 degrés: refroidi lentement, il conserve sa transparence, et prend le nom d'*alun de roche;* chauffé davantage, il perd son eau et se boursoufle. Si l'on remplit d'alun un creuset de terre et qu'on le chauffe, la masse foisonne assez en boursouflant pour sortir du creuset comme le représente la *fig.* 33.

Fig. 33.

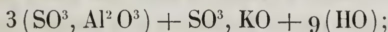


A 100 degrés, il perd 10 équivalents d'eau; à 120 degrés, il en perd encore 9. A la température de 200 degrés, il contient encore $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau.

Dissous à la température de l'ébullition dans l'acide sulfurique concentré, il cristallise avec 3 équivalents d'eau.

Si l'on chauffe l'alun à une température élevée, on le décompose complétement; il se forme de l'alumine et du sulfate de potasse. A la chaleur rouge intense, l'alumine décompose à son tour le sulfate de potasse; et le résidu consiste en aluminate de potasse. L'alun était employé dans la composition des anciennes frittes de porcelaine tendre : il sert aujourd'hui comme matière première dans la préparation de l'alumine, dont la présence est indispensable dans les bleus dits *bleus outremer* applicables à la porcelaine dure.

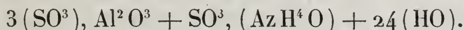
Alun basique. — Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'alun avec de l'alumine en gelée, il se précipite un composé cristallin qu'on appelle alun basique et qui contient



$$3(SO^3, Al^2O^3) + SO^3, KO + 9(HO);$$

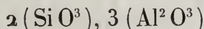
il présente la même composition que l'*alunite* qui sert à préparer l'*alun de Rome :* ce dernier alun n'est que l'alunite calciné; l'eau se dégage et 2 équivalents d'alumine se séparent. Le lavage à l'eau conduit à l'alun ordinaire.

Alun d'ammoniaque. — L'alun ammoniacal se prépare directement en unissant le sulfate d'ammoniaque au sulfate d'alumine; ce sel cristallise en octaèdres comme le sel de potasse. Quand on le calcine, il laisse un résidu parfaitement blanc d'alumine pure. Les propriétés générales, la solubilité, les usages de l'alun ammoniacal sont les mêmes que ceux de l'alun de potasse. Il a pour formule



$$3(SO^3), Al^2O^3 + SO^3, (AzH^4O) + 24(HO).$$

HYDROSILICATES D'ALUMINE. — L'histoire des silicates d'alumine est de la plus grande importance pour le potier de terre. Les combinaisons de la silice et de l'alumine, abondamment répandues dans la nature, jouent en effet un grand rôle dans la fabrication des poteries. Si les *silicates anhydres* simples que les minéralogistes connaissent sous les noms de *dysthène*, d'*andalousite*, de *sillimanite*, dont la composition est représentée par la formule



$$2(SiO^3), 3(Al^2O^3)$$

sont rares et sans applications industrielles, il n'en est plus de même des *silicates d'alumine hydratés*, qui sont au contraire très-nombreux : ces sels occupent une place importante dans la couche qui forme l'écorce du globe que nous habitons, et leur mise en

œuvre par l'ouvrier intelligent transforme des matières sans prix en outils indispensables, en ustensiles de ménage, en objets d'art du plus grand mérite. L'étude des hydrosilicates d'alumine conduit à celle des *marnes*, des *argiles*, des *kaolins*, etc.

Argiles. — Les argiles que nous présente la nature ont une composition variable entre d'assez grandes limites. Mais les corps qui portent ce nom réunissent un ensemble de caractères qui permettent de les réunir en un seul groupe ; ils donnent par l'exposition à à l'air un matière blanche ou grise, quelquefois colorée par des mélanges, douce au toucher et présentant au frottement une odeur particulière, s'écrasant facilement sous une faible pression.

L'argile desséchée happe fortement à la langue; quand on l'humecte et quand on la pétrit avec un peu d'eau, elle forme une pâte liante, *plastique*, durcissant par l'exposition à l'air et surtout lorsqu'on la soumet à l'action d'une température élevée. Délayée dans beaucoup d'eau, l'argile trouble le liquide et reste en suspension pendant un temps très-long, ce qui prouve la grande ténuité des parties qui composent le mélange au sein duquel elle nage en particules tout à fait impalpables.

Les argiles sont essentiellement formées de silice, d'alumine et d'eau ; aucun de ces corps isolés, aucune des combinaisons de ces corps deux à deux, n'a la propriété plastique; de plus, l'argile chauffée jusqu'à 200 ou 300 degrés, et qui a perdu la majeure partie de son eau de combinaison, ne reprend plus la plasticité, quand on vient à l'humecter de nouveau. On ignore si les argiles sont des mélanges de divers silicates alumineux en proportions définies; les proportions des trois éléments sont variables dans la composition des argiles, elles renferment en général, pour 100 parties :

Silice.................	45 à 80
Alumine..............	15 à 40

et de l'eau dont la proportion s'élève rarement au-dessus de 18 pour 100. Les argiles les plus alumineuses sont aussi les plus plastiques; ce sont aussi celles qui contiennent le plus d'eau de combinaison. Elles donnent à l'analyse d'autres substances qui modifient leur couleur et leurs propriétés; ces corps ne s'y trouvent certainement qu'à l'état de mélange.

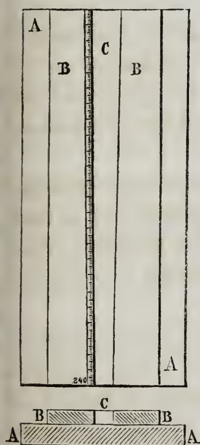
Les argiles acquièrent par l'action du feu des propriétés remar-

quables : elles prennent de la dureté, de la cohésion, de la retraite; toutes ces modifications dans leurs propriétés initiales ont été mises à profit par les arts.

Chauffées jusqu'à 100 degrés, elles ne perdent pas toute leur eau de combinaison, elles conservent leur plasticité qu'elles perdent complétement à 300 degrés. Une température convenable les transforme en des matières qui ne sont plus entamées par l'acier ou qui étincellent par le briquet, qui ne se brisent, sous le choc ou sous la pression, qu'avec la plus grande difficulté. En même temps, elles prennent du retrait ou de *la retraite,* c'est-à-dire que leurs dimensions linéaires diminuent et quelquefois dans la proportion de 20 pour 100; les molécules se rapprochent par ce mouvement, et c'est sans doute à ce rapprochement des molécules comme à la combinaison qui peut en résulter, qu'il convient d'attribuer les modifications qui surviennent par la cuisson dans la cohésion et la dureté des pâtes céramiques.

La calcination les rend aussi plus facilement attaquables, surtout quand elles sont légèrement calcaires et qu'elles n'ont pas été soumises à des températures trop élevées. La retraite des argiles a été mise à profit pour établir un instrument propre, dans certaines limites, à la mesure des plus hautes températures. Le pyromètre de Wedgwood, qui est représenté *fig.* 34 et que nous décrirons plus tard en détail, est basé sur cette propriété.

Fig. 34.



Deux règles métalliques se croisant sous un angle très-aigu composent cet instrument; de petits disques d'argile blanche infusible, tous de même diamètre, sont soumis à l'action du feu; on juge par la diminution de leur diamètre, mesurée par la longueur de la course qu'ils peuvent faire entre les deux règles, la retraite qu'ils ont subie, c'est-à-dire la température à laquelle on les a soumis.

Les argiles, quand elles sont pures de tout mélange étranger, restent blanches à la température la plus élevée de nos fourneaux; elles ne fondent pas : de là, la propriété réfractaire qui appartient à tous les silicates d'alumine; seulement elles prennent une texture

serrée, compacte, analogue à celle du grès ou de la porcelaine; les argiles les moins ramollissables aux feux de nos fourneaux ne paraissent être ni les plus siliceuses, ni les plus alumineuses: celles qui sont très-alumineuses se ramollissent sensiblement, et les pièces qui sont façonnées avec ces argiles se déforment notablement. Il y a quelques proportions intermédiaires correspondant au maximum de résistance. Les températures très-élevées qu'on produit en petit par l'emploi du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène transforment les argiles en verre avec une très-grande facilité.

Nous avons dit que les argiles admettaient en mélange des matières étrangères : ces dernières sont nombreuses; tantôt elles sont disséminées en fragments beaucoup plus volumineux que les particules argileuses, tantôt elles ont le même degré de ténuité. Dans le premier cas, on sépare aisément les matières étrangères par un délayage dans l'eau suivi d'une simple décantation; les matières très-ténues restent en suspension bien plus longtemps que les autres, bien que leur densité soit à très-peu près la même. Cela tient à ce que la force qui tend à précipiter les matières au fond du vase est proportionnelle à leur masse, tandis que la force qui empêche leur précipitation est proportionnelle à la surface en contact avec le liquide. Or les masses croissent comme les cubes des dimensions et les surfaces comme les carrés seulement. La force accélératrice croît ainsi beaucoup plus rapidement que la force retardatrice, à mesure que les dimensions des particules augmentent.

En soumettant donc les argiles au lavage suivi d'une décantation, les matières qui ont un certain volume se précipitent au fond du vase; presque toutes les argiles que nous offre la nature, laissent de la sorte déposer une quantité plus ou moins considérable de parties sableuses rudes au toucher; ce sont:

1°. Des grains de quartz reconnaissables à leur cassure inégale, non lamelleuse, à leur dureté, à leur couleur, à leur transparence, aux caractères que nous avons fait connaître en parlant de l'acide silicique;

2°. Du feldspath moins dur que le quartz, dont les propriétés incipales nous occuperont plus loin;

3°. Du mica qui se présente en lamelles très-minces, larges, res- longtemps en suspension dans l'eau : le mica est souvent visible

dans les argiles elles-mêmes sous forme de paillettes brillantes; les argiles micacées se divisent en lits de mince épaisseur;

4°. Des pyrites de fer: ces pyrites sont des cristaux ou des grains de bisulfure de fer, lourds, ayant l'éclat métallique et la couleur jaune du laiton; les pyrites se trouvent souvent dans les argiles, surtout dans les variétés qui contiennent du bitume en quantité notable.

Les argiles contiennent encore d'autres matières qui sont intimement mélangées avec le silicate d'alumine et qu'on ne peut en séparer par la décantation : ce sont le carbonate de chaux, l'oxyde de fer, les alcalis et le bitume.

1°. On reconnaît le carbonate de chaux à la propriété qu'ont les argiles de faire effervescence avec les acides; une petite proportion de calcaire ne détruit pas la plasticité. Les argiles mêlées de calcaires prennent le nom de *marnes*. Les marnes sont plastiques et se travaillent assez bien quand elles ne contiennent pas beaucoup de calcaire, comme 10 ou 12 pour 100. Ce sont les *marnes argileuses;* elles acquièrent une grande dureté par le fait de la cuisson. On les emploie le plus ordinairement dans la fabrication des poteries communes.

Quand la proportion de calcaire dépasse une certaine limite, la matière devient plus solide et prend une texture plus compacte. Cependant il y a des marnes crayeuses qui ne présentent pas une très-grande consistance. L'argile, dans ce cas, se désagrége facilement sous les influences atmosphériques, et seule elle ne donne pas des pâtes réellement plastiques. Les *marnes calcaires* sont moins employées que les marnes argileuses dans les arts céramiques, et seulement comme matières dégraissantes.

2°. L'oxyde de fer se trouve fréquemment disséminé dans les argiles; il les colore quelquefois en rouge, il est alors à l'état de peroxyde anhydre; d'autres fois en jaune ocreux, il est alors à l'état d'hydrate de peroxyde : dans ce dernier cas, les argiles rougissent par l'exposition au feu, le peroxyde anhydre étant beaucoup plus colorant que l'hydrate. Les argiles absolument dépourvues de fer et qui ne se colorent pas par la calcination sont excessivement rares. Quelquefois l'oxyde de fer est engagé dans la combinaison sous forme de silicate ou de carbonate.

Le carbonate de chaux et l'oxyde de fer qui ne diminuent la plas-

ticité de l'argile que lorsqu'ils lui sont mêlés en proportions notables, exercent une grande influence sur une propriété très-importante des argiles, la fusibilité.

Certaines argiles sont rendues fusibles à haute température par la présence d'une quantité même peu considérable de chaux ou d'oxyde de fer; aussi la plupart des poteries ordinaires fondent-elles en une matière vitreuse à la chaleur d'un four à porcelaine; celles qui contiennent du fer donnent une matière vitreuse noirâtre, analogue aux scories des hauts fourneaux. J'ai dit plus haut que les argiles renfermaient quelquefois des pyrites en grains : ces pyrites sont très-nuisibles dans la fabrication des poteries, elles se transforment par le grillage en oxyde, et cet oxyde fait fondre toute la matière qui l'entoure en formant une cavité désagréable.

3°. Les argiles renferment généralement une petite quantité d'alcalis, potasse et soude, dont le poids s'élève jusqu'à 2 ou 3 pour 100. Les argiles plastiques des environs de Paris n'en contiennent que 4 à 5 millièmes; on en trouverait certainement dans toutes les argiles. Une petite quantité d'alcalis dans une argile suffit pour la rendre ramollissable à la haute température de nos fourneaux; aussi les kaolins qui renferment 2 ou 3 pour 100 de potasse et de soude ne sont-ils pas complétement réfractaires : ces éléments ne communiquent aucune coloration au silicate d'alumine, même aux températures les plus élevées. La texture serrée semi-vitreuse et la translucidité qui caractérisent la porcelaine sont dues à l'influence des silicates alcalins qui fondent au feu de cuisson.

On peut admettre que, dans le plus grand nombre des cas, les alcalis que l'on rencontre dans les argiles proviennent des parties feldspathiques ou micacées qui s'y trouvent naturellement disséminées en particules tellement ténues, qu'elles ne peuvent être séparées de l'argile pure dans l'opération de la décantation.

4°. Les argiles et les marnes sont souvent colorées en brun, en gris ou en noir par des matières de nature organique, qui exhalent une odeur bitumineuse par le frottement et lorsqu'on les chauffe; elles peuvent être employées, comme les autres argiles, dans la fabrication des poteries, et les objets qu'on en fait peuvent acquérir et conserver au feu une couleur noire due au charbon qu'ils contiennent, quand la cuisson se fait à une température peu élevée, comme aussi, lorsque le charbon se brûle en certains points, on observe des

places incolores ou colorées en rouge si l'argile est ferrugineuse. Certaines argiles renferment des proportions considérables de matières analogues à la houille, et donnent des poteries noires que l'infusibilité du charbon rend très-réfractaires. Les creusets de plombagine employés dans certains cas sont faits avec cette sorte d'argile; du reste, on les imite artificiellement en faisant un mélange d'argile et de coke pulvérisé.

Pour faire l'analyse des argiles, on profite de ce que les argiles pures sont à peine attaquables par les acides faibles. On peut ainsi en séparer le calcaire et même l'oxyde de fer hydraté au moyen de l'acide oxalique; le résidu peut ensuite être analysé comme nous l'indiquerons plus loin dans une Leçon spéciale, par une attaque à la potasse dans un creuset d'argent.

Il est convenable de faire précéder l'analyse de toute argile par une décantation en grand, opérée sur une quantité pesée de matière afin de connaître la proportion de sable qui s'y trouve. A cet effet, on délaye la matière dans l'eau, dans un vase d'une assez grande capacité; on laisse reposer une ou deux minutes, puis on fait écouler la partie laiteuse avec la plus grande précaution pour ne rien entraîner du résidu sablonneux; on recommence l'opération de la même manière, en observant les mêmes règles, à plusieurs reprises, en mettant à chaque fois la matière en suspension, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne reste pas très-sensiblement trouble après deux ou trois minutes de repos. On fait sécher les résidus afin de les amener au même degré de sécheresse que la prise d'essai, puis on pèse; on examine ensuite à la loupe le résidu sableux formé des substances dont il peut être utile de déterminer la nature.

Les silicates d'alumine sont attaquables par l'acide sulfurique concentré et chaud, qui enlève une partie de l'alumine; un lavage avec une dissolution alcaline dissout la silice mise en liberté par ce premier traitement et celle qui, primitivement à l'état de liberté, pouvait exister en mélange intime avec le silicate alumineux; on reprend par l'acide sulfurique pour décomposer une nouvelle portion de l'argile, et par la potasse pour dissoudre la silice que ce second traitement a rendue libre à son tour. On peut ainsi, par une suite d'attaques alternatives par l'acide sulfurique et la potasse, décomposer la totalité de l'argile proprement dite, et ne laisser à l'état insoluble que les matières étrangères telles que le quartz, le feld-

spath, etc., non attaquables par les acides et les solutions alcalines, matières qui se trouvaient à l'état de mélange dans l'hydrosilicate alumineux.

La liqueur sulfurique contient de l'alumine, du fer, de la magnésie; on précipite le fer et l'alumine par l'hydrosulfate d'ammoniaque, qu'on éloigne ensuite l'un de l'autre par les procédés que nous indiquerons plus loin. Il reste des sulfates de magnésie et d'alcalis; on les sépare comme nous verrons qu'il convient de le faire. C'est là ce qu'on appelle l'*analyse rationnelle*, c'est cette analyse qui permet de définir l'argile dans un but purement théorique et qui sert les spéculations de la science. L'analyse *empirique*, celle qui intéresse le potier, consiste à décomposer l'argile sans s'inquiéter de l'état de combinaison des éléments qu'elle contient: on détermine d'abord l'eau, par une calcination; puis on attaque l'argile par la potasse au creuset d'argent, ou par le carbonate de soude au creuset de platine.

J'ai dit plus haut que l'argile cuite était plus attaquable par les acides que la même argile crue; MM. Vicat, Thenard et Berthier ont constaté cette propriété, mise depuis hors de doute par des expériences de M. Marignac. L'argile de Dreux, traitée par l'acide chlorhydrique, perd seulement les 0,25 de son poids lorsqu'elle est crue, et près de 0,45, quand elle est cuite. A une température très-élevée, la dissolution redevient très-difficile; les 0,08 du poids de l'argile seulement ont été dissous.

Une marne, soumise aux mêmes essais, a perdu, crue 0,58 et cuite 0,60. Si l'on enlève le calcaire, l'argile crue laisse 0,70 et l'argile calcinée 0,95, c'est-à-dire 0,30 de perte dans un cas et seulement 0,05 dans l'autre. Ces résultats mettent hors de doute que la composition de l'argile exerce sur les différences qu'on pourrait observer une influence importante. La pâte de porcelaine crue perd 0,10 de parties solubles, tandis qu'elle n'en abandonne que 0,06 à l'état de dégourdi.

Quoique les méthodes d'analyse ne soient décrites avec tous les détails convenables que beaucoup plus loin, je n'ai pas cru devoir omettre ici quelques tableaux qui représentent les compositions et les usages des principales argiles provenant soit du territoire français, soit des contrées environnantes. Beaucoup de ces analyses ont été faites au laboratoire de Sèvres par les différents chimistes

qui ont été successivement attachés à cet établissement, MM. Laurent, Malaguti, Marignac, Salvétat; quelques autres sont empruntées au *Traité classique* de M. Berthier *sur les Essais par la voie sèche*, tome I, pages 30 et suivantes.

Argiles des localités prises en France.

LOCALITÉS.	EAU hygrométrique.	POUR 100 D'ARGILE SÉCHÉE A + 100 DEGRÉS.					
		EAU combinée.	SILICE.	ALUMINE.	OXYDE de fer.	CHAUX.	MAGNÉSIE.
1. Abondant......	"	13,10	50,60	35,20	0,40	"	"
2. Arcueil........	"	11,01	62,14	22,00	3,09	1,68	traces
3. Belin..........	1,27	8,64	63,57	27,45	0,15	0,55	traces
4. Échassières....	9	16,40	49,20	34,00	"	"	"
5. Étrépigny......	1,45	9,96	70,00	18,50	0,50	0,75	traces
6. Forges.........	"	11,00	65,00	24,00	traces	"	"
7. Gaujac.........	0,42	14,50	46,50	38,10	"	traces	"
8. Hayange.......	"	7,50	66,10	19,80	6,30	"	"
9. Klingenberg...	"	16,00	48,32	32,48	1,52	1,64	traces
10. Labouchade....	"	12,00	55,40	26,40	4,20	"	"
11. Leyval.........	"	12,60	52,00	31,60	4,40	"	"
12. Livernon......	"	18,00	49,00	24,00	6,26	2,00	"
13. Malaise........	1,55	15,00	52,55	26,50	0,55	3,00	1,50
14. Montereau.....	"	10,00	64,40	24,60	traces	"	"
15. Provins........	"	"	57,00	37,00	4,00	1,70	"
16. Retourneloup..	2,27	16,96	42,00	38,96	0,85	1,04	0,17
17. Salavas........	1,45	11,05	58,76	25,10	2,50	traces	2,51
18. Saveignies.....	"	"	65,00	31,00	1,00	traces	2,00
19. Strasbourg.....	"	12,00	66,70	18,20	1,60	"	0,60
20. Vaugirard.....	"	14,58	51,84	26,10	4,91	2,25	0,23

Voici les caractères et les usages de ces argiles.

1. Argile d'Abondant, près Dreux (Eure-et-Loir), blanche, plastique, très-estimée; sert à faire des hygiocérames, des grès, des cazettes à porcelaine, des creusets pour fondre l'acier; très-réfractaire.

2. Argile d'Arcueil (Seine), noirâtre, plastique, inférieure au

calcaire grossier: utilisée dans la fabrication des poteries de Paris.

3. Argile de Belin (Ardennes), grise, plastique, infusible, mais se frittant légèrement au grand feu des porcelaines; on l'emploie dans les faïenceries de Douai.

4. Argile d'Échassières (Allier), blanche, plastique, sert à la confection des creusets à fondre l'antimoine; on la fait entrer aussi dans la composition de quelques porcelaines dures.

5. Argile d'Étrépigny (Jura), grasse, verdâtre, chargée de grains de quartz, infusible; employée dans les faïenceries du Doubs.

6. Argile de Forges (Seine-Inférieure), plastique, grise, supérieure à la craie, très-estimée pour la fabrication des pots de verrerie, pour la faïence fine et la faïence commune.

7. Argile de Gaujac (Landes), plastique et blanche; sert à faire les cazettes de la manufacture de Villedieu.

8. Argile de Hayange (Moselle), jaunâtre, sableuse; employée à la fabrication des briques réfractaires.

9. Argile de Klingenberg (Vosges), plastique, grise; sert à faire les pots de verrerie, cuvettes pour les glaces coulées, etc.

10. Argile de Labouchade, près de Montluçon (Allier), dure, blanc-jaunâtre; sert à faire des pots de verrerie.

11. Argile de Leyval (Charente-Inférieure), blanche, marbrée de rouge; employée dans la fabrication des pots de verrerie.

12. Argile de Livernon (Lot), rouge; sert dans la fabrication des poteries faites en imitation des poteries étrusques.

13. Argile de Malaise (Haute-Vienne), plastique, veinée de rouge, infusible au grand feu; sert à la confection des cazettes pour la porcelaine de Limoges.

14. Argile de Montereau (Yonne), plastique, d'un gris clair, très-estimée dans la fabrication des terres dites anglaises à Creil, Montereau, Rubelles, etc.

15. Argile de Provins (Seine-et-Oise), plastique, blanchâtre; employée pour la fabrication des briques réfractaires et momentanément à Sèvres pour les cazettes à porcelaine.

16. Argile de Retourneloup (Seine-et-Marne), plastique, grise, mêlée de veines rouges, infusible; sert à fabriquer actuellement les cazettes dont fait usage la manufacture impériale de Sèvres.

17. Argile de Salavas (Ardèche), plastique, rosâtre, avec paillettes de mica, infusible, devenant grise au grand feu des fours à

porcelaine; employée pour faire les creusets à fondre l'acier de Saint-Etienne.

18. Argile de Saveignies (Oise), plastique, noirâtre, supérieure à la craie employée dans la fabrication des grès et poteries du pays.

19. Argile de Strasbourg (Bas-Rhin), plastique, grise; employée dans la fabrication des terres de pipe de Strasbourg.

20. Argile de Vaugirard (Seine), noirâtre, plastique, veinée; sert à faire la poterie commune du pays.

Les dépôts argileux ne sont pas très-rares; d'autres contrées que la France en possèdent des amas qui sont renommés; nous en citerons quelques-uns parmi les plus importants.

Voici leur composition, leurs usages et leurs caractères.

Argiles de localités prises hors de France.

LOCALITÉS.	EAU hygrométrique	POUR 100 D'ARGILE SÉCHÉE A + 100 DEGRÉS.					
		EAU combinée.	SILICE.	ALUMINE.	OXYDE de fer.	CHAUX.	MAGNÉSIE.
1. Bornholm.....	0,27	5,92	72,50	19,50	1,00	0,18	0,50
2. Helsingborg....	0,27	9,00	60,70	20,45	7,93	0,55	0,47
3. Gloukoff.......	2,71	16,50	46,35	37,00	"	"	0,15
4. Devon.........	"	11,20	49,60	37,40	"	"	"
5. Longport......	1,40	10,60	54,50	16,50	13,50	3,37	"
6. Stourbridge....	"	17,34	45,25	28,77	7,72	0,47	"
7. Andennes......	"	19,00	52,00	27,00	2,00	"	"
8. Antragues	"	9,00	71,00	19,00	"	"	"
9. Lautersheim ...	"	13,56	49,00	33,09	2,10	2,00	0,20
10. Valendar......	0,52	6,75	65,27	24,19	1,00	"	2,02
11. Gross-Almerode.	0,43	14,00	47,50	34,37	1,24	0,50	1,00
12. Loshhayn......	2,70	11,70	61,52	20,92	0,50	0,02	4,97
13. Theuberg......	0,49	10,00	58,39	27,94	traces	2,74	1,00
14. Gottveith......	1,00	10,00	65,60	20,75	2,00	1,65	traces

1. Argile de l'île de Bornholm (Danemark), plastique, grise, supérieure à la craie; employée pour la confection des cazettes dans la manufacture de Copenhague.

2. Argile de Helsingborg (Suède), plastique, grisâtre; employée dans la fabrication des grès de Scanie.

3. Argile de Gloukoff (Russie), blanche, plastique; base de la porcelaine de Saint-Pétersbourg.

4. Argile de Devon (Angleterre), plastique, grise; base des cailloutages anglais, très-estimée.

5. Argile de Longport (Angleterre), plastique, violacée; sert à faire les briques ferrugineuses du Staffordshire.

6. Argile de Stourbridge (Angleterre), noire, peu plastique, provenant du terrain houiller, infusible; sert à faire les creusets à fondre l'acier, les briques réfractaires, etc.

7. Argile d'Andennes (Belgique), plastique, blanche, employée dans les faïenceries d'Andennes, sert à faire des creusets, des pots de verrerie, etc.

8. Argile d'Antragues (Belgique), plastique, grise; très-estimée pour faire des pots de verreries, des cornues de distillation pour les fabriques de gaz d'éclairage, des briques réfractaires, des faïences, etc.

9. Argile de Lautersheim (Prusse), plastique, blanchâtre; base des poteries fines de Mettlach, de Vaudrevanges, de Sarreguemines.

10. Argile de Valendar (Prusse), plastique, grisâtre; base des poteries fines de Mettlach, des grès du Rhin, etc.

11. Argile de Gross-Almerode (duché de Hesse), plastique, grise, inférieure aux terrains lignifères, très-pure; très-estimée pour faire les creusets de Hesse.

12. Argile de Loshhayn près Meïssen (Saxe), noirâtre, mélée de quartz; sert à fabriquer les cazettes dans la manufacture de Meïssen.

13. Argile de Theuberg (Bohême), plastique et grise, douce au toucher, inférieure aux terrains de lignite; employée dans la manufacture d'Elbogen, pour fabriquer les cazettes à cuire la porcelaine.

14. Argile de Gottveith près Krems (Autriche), d'un vert sale pâle, mêlée de taches ferrugineuses; employée dans les manufactures de Vienne pour la confection des cazettes.

Dans toutes ces argiles, il y a plus ou moins de potasse et de soude qui n'ont pas été dosées; la présence de l'alcali peut modifier un peu les qualités qu'on serait, à première vue, tenté d'attribuer à ces argiles d'après leur teneur en alumine.

Les argiles sont très-abondantes dans la nature; elles se pré-

sentent généralement en couches assez régulières dans les terrains appelés *stratifiés* formés au sein des eaux, soit douces, soit marines, intercalées entre les couches de grés, de calcaire, etc. On y trouve très-souvent des débris organiques fossiles, animaux ou végétaux; elles sont évidemment le produit d'un dépôt formé par une matière primitivement en suspension au sein d'un liquide charriant des matériaux de transport. Sur des couches inclinées A, E, formant bassin, les matières arénacées, argileuses et calcaires ont pu se déposer par lits horizontaux B et C (*fig.* 35).

Fig. 35.



Les argiles existent dans presque tous les terrains stratifiés. Les argiles plastiques et réfractaires sont rares; celles des environs de Paris sont supérieures à la craie, et appartiennent à la base du terrain tertiaire : on en trouve dans le terrain houiller.

Les argiles mêlées de calcaires sont beaucoup plus fréquentes dans la nature; elles appartiennent à tous les terrains stratifiés (oolite), craie, terrains tertiaires; les argiles rouges sont assez abondantes.

Nous allons voir que les argiles sont des kaolins transportés qui, dans leur transport, ont été souillés par des matières étrangères.

Kaolins. — Une seule matière argileuse, la terre à porcelaines qu'on nomme *kaolin,* fait exception à cette règle générale, et se présente, sous forme d'amas tout à fait irréguliers, au milieu des roches primitives, comme le granite, le gneiss, entremêlée avec d'autres roches que leur analogie avec les roches volcaniques indique comme ayant originairement possédé l'état de fusion.

On distingue les kaolins argileux, sablonneux, caillouteux.

Tantôt le kaolin se présente en masses onctueuses, très-blanches, douces au toucher, liantes et plastiques, avec tous les caractères d'une véritable argile : c'est un kaolin *argileux.*

Tantôt la décantation laisse une quantité de grains fins, de quartz et de feldspath : c'est le kaolin *sablonneux*.

Tantôt enfin le gîte de kaolin se compose d'une masse blanche qui s'égrène entre les doigts, mais qui n'est pas plastique; délayée dans l'eau, cette matière se désagrége et donne un kaolin pur, véritable argile qu'on sépare par lévigation des grains plus ou moins volumineux de quartz ou de feldspsth : c'est le kaolin *caillouteux*.

L'examen attentif des gîtes de kaolins a permis de préciser l'origine des roches que l'aspect extérieur éloigne, en apparence seulement, des véritables argiles.

En effet, les kaolins ne se sont montrés associés jusqu'à ce jour qu'avec les roches suivantes :

Les pegmatites, à Saint-Yrieix (Haute-Vienne), à Cambo, dans les Pyrénées, à Saint-Stephen, dans les Cornouailles.

Les gneiss, à Passau, à Saint-Yrieix.

Les granites, à Hall, près Schneeberg.

Les eurites, à Tretto, dans le Vicentin.

Les diorites, à Saint-Yrieix.

Les porphyres, en Saxe, à Morl près de Hall.

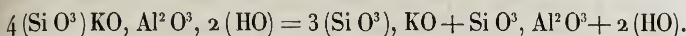
Or toutes ces roches, au milieu desquelles le kaolin se trouve enclavé, renferment un élément commun, qui est le feldspath. Ce silicate, répandu dans la roche soit à l'état de cristaux, soit à l'état de pâte réunissant les cristaux parfaits, se montre souvent intact, et souvent aussi sans résistance et sans solidité; l'examen attentif de la roche démontre d'une manière évidente que ce sont les parties feldspathiques qui se sont transformées en cette matière blanche de nature argileuse, qu'une décantation permet d'isoler et qui a tous les caractères d'un kaolin. On trouve même des cristaux de feldspath imparfaitement décomposés. La conclusion la plus naturelle qui ressort de ce dernier fait est que le kaolin provient de la décomposition du feldspath sous les influences atmosphériques. La connaissance des compositions chimiques des deux matières conduit au même résultat.

Le feldspath renferme :			Le kaolin supposé pur contient :		
$4(SiO^3)$	Silice......	64,8	SiO^3	Silice......	39,5
Al^2O^3	Alumine....	18,3	Al^2O^3	Alumine....	44,8
KO	Potasse.....	16,9	$2(HO)$	Eau.........	15,7
		100,0			100,0

En rapportant les deux compositions à la même proportion d'alumine égale à 100, on aura :

	Pour le feldspath.	Pour le kaolin.
Alumine...........	100	100
Silice..............	332	88
Potasse............	92	»
Eau................	»	35
	524	223

Ainsi le feldspath perd les trois quarts de la silice et gagne de l'eau. On peut représenter cette réaction par la formule chimique



$$4(SiO^3)KO, Al^2O^3, 2(HO) = 3(SiO^3), KO + SiO^3, Al^2O^3 + 2(HO).$$

La matière s'est transformée en une autre qui ne pèserait plus que les 0,4 environ, si la décomposition était complète, ce qui généralement n'a pas lieu ; il reste presque toujours de la potasse et de la silice en excès. Les kaolins de toutes les localités contiennent encore des alcalis, comme le prouvent les analyses suivantes :

	SAINT-YRIEIX.	NIÈVRE.	BRETAGNE.	CHINE.
Silice..............	48,0	49,0	48,0	50,5
Alumine..........	37,0	36,0	36,0	33,7
Potasse et soude...	2,5	1,6	2,0	1,9
Eau.............	13,1	12,6	13,0	11,2

Quand le granite se décompose, le kaolin est mêlé de mica, en partie décomposé ; il est coloré, ferrugineux, et ne peut donner des porcelaines translucides et complétement blanches. Le granite se présente quelquefois sans mica. La roche est alors composée de quartz et de feldspath, on l'appelle *pegmatite* ; c'est la décomposition de la pegmatite qui donne lieu généralement aux gîtes de kaolin ; le quartz est plus ou moins abondant, le kaolin est alors plus ou moins caillouteux. Quoi qu'il en soit, ces gîtes sont ordinairement très-irréguliers, et le kaolin argileux, qui est très-rare,

se trouve souvent sous forme de veines ou d'amas peu importants au milieu des gîtes de kaolins caillouteux. Ces roches sont fréquemment associées à des terres rougeâtres, ferrugineuses, qui entourent le gîte. M. Brongniart a conclu de ces observations générales que cette association avait facilité la transformation du feldspath en kaolin.

On a cherché longtemps à expliquer la décomposition du feldspath; diverses réactions se sont présentées à l'esprit.

1°. Par une longue ébullition dans l'eau sous une forte pression, le feldspath laisse dissoudre de la silice et de la potasse (FORKHAMMER); les parois de carrières feldspathiques constamment mouillées se kaolinisent.

2°. Du feldspath en poudre humide, mis dans un tube en U dans lequel on détermine un courant électrique, a donné sur l'un des rôles, au bout de deux ans, une réaction alcaline. (BRONGNIART et MALAGUTI.)

Ainsi un courant électrique, longtemps prolongé, transmis par l'eau, peut à la longue décomposer le feldspath. M. Brongniart en avait conclu que le contact des roches ferrugineuses déterminant un courant électrique pouvait avoir accéléré la décomposition; mais l'eau seule, surtout chargée d'acide carbonique, sous une forte pression, suffit pour déterminer ces transformations, ainsi que l'ont démontré des exemples tirés par M. Fournet des carrières de Pontgibeaud. La décomposition des granites sur de grandes étendues paraît s'opérer, sans qu'il y ait nécessité d'une action électrique; la kaolinisation s'effectue par la simple action de l'eau, de l'air et de l'acide carbonique. Les roches en décomposition sont constamment lessivées; l'acide carbonique que l'eau tient en dissolution forme du carbonate de potasse, et la silice est à son tour entraînée par cette dissolution alcaline.

La formation du nitre peut encore enlever des alcalis à l'état d'azotates; c'est ainsi que s'explique la formation des nitrières de l'Espagne et de la Barbarie.

Les gîtes de pegmatite sont surtout décomposés près de la surface du sol; il en est de même des granites. La pegmatite, en s'altérant, diminue beaucoup de volume; et cette circonstance doit permettre d'expliquer, en grande partie du moins, le désordre qu'on remarque dans les relations que présentent entre elles les

diverses roches mises à nu par l'exploitation des carrières. Il est évident d'ailleurs que les différents granites présentent de grandes différences entre eux sous le rapport de la facilité avec laquelle leur décomposition s'opère.

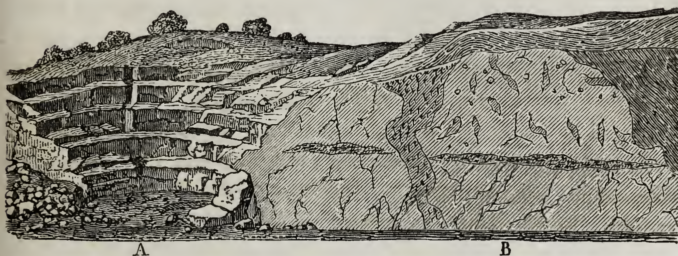
Le rendement des kaolins bruts est excessivement variable, souvent d'un point à un autre du même gisement.

Le kaolin argileux laisse quelquefois 0,03 de sable dont la nature est tantôt siliceuse, tantôt feldspathique. La proportion de ce résidu peut s'élever jusqu'à 0,15 ou 0,20.

Le kaolin caillouteux ne donne souvent au lavage que 0,20 d'argile pure ; quelquefois il en produit 0,70. Des différences de même ordre sont observées dans le lavage des kaolins sablonneux.

Le croquis qui suit (*fig.* 36) donne une idée suffisante de la disposition qu'offrent les kaolins de Saint-Yrieix qu'on exploite à ciel ouvert et par gradins A. La coupe B fait voir la masse de gneiss profondément altérée, transformée par places en kaolin caillouteux, traversée çà et là par des veines peu épaisses de kaolin argileux.

Fig. 36.

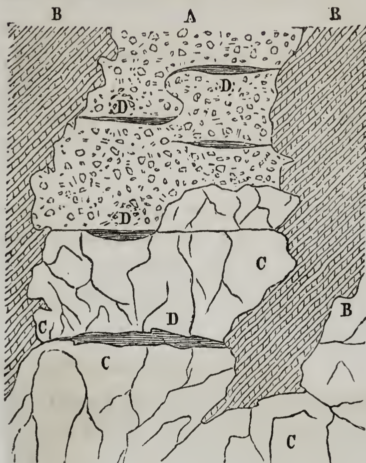


La *fig.* 37 représente la coupe d'une masse de kaolin caillouteux A dans le gneiss B. Au-dessous du kaolin est une masse de pegmatite C, traversée à diverses hauteurs par des veinules de kaolin argileux D, qu'on retrouve aussi dans le kaolin caillouteux supérieur.

La *fig.* 38 fait comprendre la disposition du kaolin de Hall près de Schneeberg en Saxe. Le granite B forme le noyau de la montagne ; il est recouvert d'une couche puissante de micaschiste, rougeâtre, non altérée. Le kaolin qui forme deux lits C, C séparés par une couche de granite est en contact sur une certaine longueur avec deux filons de quartz et de peroxyde de fer représentés en D.

La *fig.* 39 est une coupe des gisements de Sosa en Saxe. Un filon de quartz A, bordé de deux salbandes de minerais de fer B, sépare la masse de granite CC profondément kaolinisée dans le voisinage du filon.

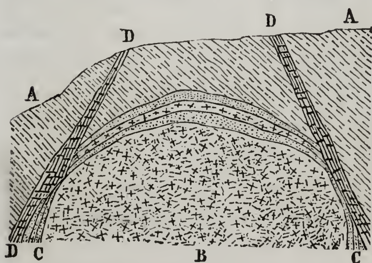
Fig. 37.



La formation du kaolin n'est pas un fait isolé. Rien n'est plus facile que d'y rattacher l'origine des argiles et de tous les terrains sédimentaires. Le kaolin est l'argile en place. L'argile est le kaolin *transporté*, qui, dans son transport, a été, comme nous l'avons dit, souillé de matières étrangères.

La transformation des espèces feldspathiques en kaolin est un fait acquis à la science. Ce phénomène, accompli sur une très-grandeéchelle autrefois, s'accomplit probablement encore tous les jours, et l'élément feldspathique n'est pas le seul qui se trouve altéré; des silicates qui ne renferment pas d'alcalis se trouvent aussi décomposés, et la liste des roches ou minéraux, examinés attentivement et trouvés dans des états d'altération que l'analyse chimique a permis de suivre pour ainsi dire pas à pas, montre d'une manière évidente que la transformation du feldspath en kaolin n'est qu'un cas particulier de la décomposition des silicates sous l'influence des agents atmosphériques.

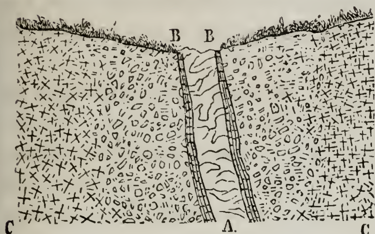
Fig. 38.



On a constaté l'altération en quelque sorte *kaolinique* dans le bisilicate de manganèse d'Alger, dans le bisilicate de manganèse

de Saint-Marcel, dans la bustamite de la mine d'argent de Tetala (Mexique), dans le grenat mélanite de Beaujeux (Rhône), dans le basalte de Crouzet, dans le basalte de Polignac (Haute-Loire), dans le basalte du Krammer-Bull près Eger (Bohême), dans le grau-stone des environs de Saint-Austell (Cornwall), dans le basalte de Linz (bords du Rhin). Or dans tous ces minéraux, dans toutes ces roches, on a vu la plupart des éléments disparaître, et l'alumine se concentrer dans les résidus, avec fixation d'une certaine quantité d'eau.

Fig. 39.



En généralisant le fait de cette décomposition et l'étudiant en dehors de toute hypothèse sur les causes premières de l'altération, on peut résumer ainsi les principes qui régissent la décomposition des silicates sous l'influence des agents atmosphériques. (Ebelmen.)

1°. Dans la décomposition des silicates contenant de la chaux, de la magnésie, des protoxydes de fer et de manganèse, *sans alumine*, on trouve constamment que la silice, la chaux, la magnésie sont éliminées et tendent à disparaître complétement par le fait de la décomposition; tantôt le fer et le manganèse restent dans le résidu de la décomposition dans un état d'oxydation supérieur au protoxyde; tantôt ils disparaissent comme les autres bases.

2°. Dans la décomposition des silicates *contenant de l'alumine* et des alcalis avec ou sans les autres bases, l'expérience prouve que l'alumine se concentre dans le produit de la décomposition en retenant une partie de la silice et en fixant une certaine quantité d'eau, pendant que les autres bases sont entraînées avec une grande partie de la silice. Le produit final de la décomposition se rapproche de plus en plus de la composition d'un silicate d'alumine hydraté.

Comme conséquence de ces faits, on admettra que toutes les roches ignées contenant de l'alumine laissent par leur décomposition un résidu argileux plus ou moins pur, plus ou moins mélangé de quartz, d'oxyde de fer, etc., suivant la nature de la roche primitive et suivant les circonstances qui ont accompagné son altération.

Si, de plus, on considère que presque toutes les roches d'origine ignée sont sujettes à la décomposition sous l'influence atmosphérique, on pourra facilement rattacher à la décomposition de ces terrains, qui sont si répandus dans la masse de la terre, la formation des matières argileuses.

On peut faire remarquer à l'appui de cette opinion que l'on ne rencontre que par exception, dans les terrains stratifiés, des silicates à plusieurs bases analogues à ceux des roches plutoniques, tandis que le silicate d'alumine hydraté, l'argile, en forme l'élément principal. Toutes les argiles enfin renferment, comme M. Mitscherlich et d'autres chimistes l'ont démontré, des quantités d'alcalis qui prouvent leur communauté d'origine avec les kaolins. La promptitude avec laquelle la roche, amenée de la sorte à l'état terreux, peut être délayée dans les eaux pluviales, explique d'une manière simple son entraînement par voie mécanique jusque dans les terrains marins ou lacustres où les matières se sont déposées.

On trouverait difficilement une autre origine aux masses argileuses des terrains stratifiés; personne ne saurait voir dans ces matières le résultat d'une simple désagrégation des roches ignées. Elles diffèrent de celles-ci par leur composition chimique moins complexe, par l'eau qu'elles renferment en combinaison, par leurs propriétés physiques, par leur plasticité et leur infusibilité.

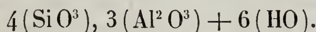
Cette explication paraît satisfaire d'une manière complète à toutes les conditions du problème; on explique ainsi toutes les variétés que présentent ces couches, soit dans leur composition, soit dans leur nature; car les eaux qui entraînent l'argile en suspension enlèvent en même temps d'autres matières de grosseur et de densité différentes qui peuvent se mêler avec les dépôts argileux (sable, mica); ces dépôts mécaniques se mélangent nécessairement d'ailleurs avec les autres corps qui se précipitent chimiquement dans le même bassin, comme la silice qui a été dissoute et qui se sépare sous l'influence de l'acide carbonique de l'air ou de l'eau pure elle-même, comme les carbonates de chaux et de magnésie, comme l'oxyde de fer, etc.

Si l'on applique aux kaolins les procédés d'analyse rationnelle que nous avons décrits plus haut, on trouve qu'en général, en négligeant les résidus éloignés par les lavages successifs par l'acide sulfurique et la potasse, les formules qui représentent la compo-

sition de l'hydrosilicate d'alumine, contiennent l'alumine et l'eau dans des proportions définies, dans le rapport de 1 à 2. Les analyses dues à M. Malaguti le démontrent évidemment :

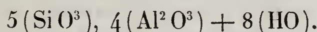
PROVENANCES.	R	SiO^3	Al^2O^3	HO
1. Saint-Yrieix	9,76	42,07	34,65	12,17
2. Les Pieux	9,67	42,31	34,51	12,09
3. Clos de Madame	8,96	39,91	36,37	12,94
4. Chabrol	24,87	32,93	29,88	10,73
5. Cornouailles	19,65	46,63	24,06	8,74
6. Devon	4.30	44,26	36,81	12,74
7. Chiesi	8,14	45,03	32,24	11,36
8. Piémont	48,00	23,94	21,14	7,42
9. Passau	4,50	42,15	37,08	12,83
10. Aue	18,00	35,98	34,12	11,09
11. Seilitz	12,33	40,78	34,16	12,10
12. Hall	43,84	26,10	22,50	7,55
13. Oporto	0,11	40,62	43,94	14,62
14. Sargadelos	5,64	43,25	37,38	12,83
15. Welmington	22,81	32,69	35,01	12,12

Les analyses 1, 2, 6, 11, 12, 14 correspondent à la formule



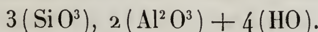
$$4(SiO^3), 3(Al^2O^3) + 6(HO).$$

Les analyses 3, 4, 8, 9 correspondent à la formule



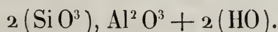
$$5(SiO^3), 4(Al^2O^3) + 8(HO).$$

L'analyse 7 donne la formule



$$3(SiO^3), 2(Al^2O^3) + 4(HO).$$

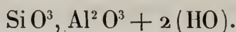
Les analyses 5, 13 et 15 conduisent à la formule



$$2(SiO^3), Al^2O^3 + 2(HO).$$

Les nombres inscrits dans la deuxième colonne présentent généralement plus de silice que d'alumine ; or, si nous traitons le kaolin brut par une lessive étendue de soude caustique, on enlève précisément cet excès de silice qui est à l'état gélatineux, hors combinaison.

Dans tous ces kaolins, les compositions se présentent, en définitive, par les formules beaucoup plus simples



$$SiO^3, Al^2O^3 + 2(HO).$$

Les kaolins de Cornouailles et d'Oporto n'ont rien perdu.

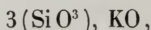
Nous nous rappellerons que la formule



$$SiO^3, Al^2O^3 + 2(HO)$$

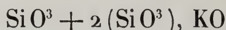
est précisément celle que donne l'équation par laquelle nous avons représenté l'altération du feldspath.

La présence de la silice libre s'explique avec non moins de facilité. La combinaison



$$3(SiO^3), KO,$$

qui est insoluble, se décompose à son tour en



$$SiO^3 + 2(SiO^3), KO$$

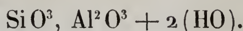
qui se dissout, et la présence de la silice gélatineuse est une conséquence de cette altération.

De ces expériences nous déduisons avec MM. Brongniart et Malaguti, dont nous transcrivons les conclusions si nettement posées dans un travail remarquable :

1°. Les kaolins normaux à l'état brut, et seulement débarrassés, par le lavage, des corps grossiers qui leur sont étrangers, sont un mélange d'argile kaolinique et d'un résidu qui ne se dissout ni dans les alcalis, ni dans les acides, renfermant des silicates à diverses bases.

2°. L'argile de kaolin est une combinaison de silice, d'alumine et d'eau, dans des proportions définies à peu près toujours les mêmes et qu'on peut représenter par une formule invariable.

3°. Mais il y a dans beaucoup de ces argiles un excès de silice hors de combinaison, susceptible d'être dissoute, suivant certaines règles, dans la potasse caustique et qui se sépare nettement du silicate d'alumine hydraté constituant la véritable argile kaolinique. Le silicate d'alumine débarrassé de cet excès de silice donne une formule plus simple et plus générale, que nous appellerons formule définitive :



$$SiO^3, Al^2O^3 + 2(HO).$$

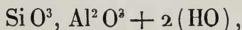
4°. Cet excès de silice dans les argiles kaoliniques peut être re-

gardé comme le résultat d'une action électrique, qui d'abord a transformé successivement le feldspath en argile de kaolin et en silicate de potasse insoluble; puis qui a, par une nouvelle action, dédoublé ce dernier en silicate soluble et en silice qui reste dans le mélange avec l'argile.

5°. Enfin, la variabilité dans la proportion de cet excès de silice dans les différentes argiles kaoliniques peut dépendre de l'action postérieure des eaux naturelles qui ont dépouillé ces argiles d'une plus ou moins grande quantité de silice dissoluble.

Les gîtes de kaolin sont en France assez nombreux; on connaît ceux de Saint-Yrieix et de Cherbourg; les départements de la Nièvre et de l'Allier sont riches en kaolins de bonnes qualités. Les environs de Brest paraissent devoir fournir des carrières exploitables et de qualités supérieures capables de lutter avec celles des kaolins de Bayonne, entrés en concurrence depuis longtemps avec les terres du Limousin.

Collyrites, halloysites, etc. — La formule



$$SiO^3, Al^2O^3 + 2(HO),$$

par laquelle nous avons représenté la composition de la généralité des kaolins, ne pourrait représenter d'une manière absolue tous les kaolins quelle que soit leur provenance, quelles que soient les circonstances dans lesquelles ils se sont formés, quelle que soit enfin la formule de la matière minérale de laquelle ils dérivent. Il est probable au contraire que ceux des kaolins dont les analyses rationnelles ont conduit à des formules compliquées par rapport à celle que nous venons d'admettre, appartiennent à des types différents ayant une origine différente. C'est sans doute à ces types qu'il convient de rattacher certaines matières argileuses très-hydratées auxquelles on donne les noms de *collyrites*, d'*halloysites*, de *lenzinites*, de *smectites*, etc.

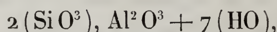
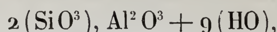
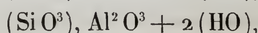
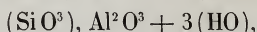
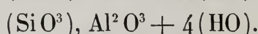
Ces substances, qui peuvent être employées dans la fabrication des poteries, diffèrent des kaolins par leur homogénéité; elles diffèrent encore des argiles proprement dites parce qu'elles se présentent en place, c'est-à-dire parce qu'elles ne paraissent pas avoir été soumises à des transports qui les ont souillées de quartz, de mica, de pyrites, etc.

Je donne dans le tableau suivant la composition de quelques-unes

de ces matières, et les formules par lesquelles on peut les représenter.

PROVENANCES.	SILICE.	ALUMINE.	EAU.
1. Halloysite de Saint-Jean de Colle.	45,55	22,60	26,20
2. Halloysite de Montmorillon	51,10	20,68	25,34
3. Lenzinite de Saint-Sever	40,40	36,80	13,00
4. Lenzinite de la Villate	36,30	36,00	21,50
5. Lenzinite de Hall	39,50	37,50	25,00
6. Smectite de Condé	43,00	32,50	21,07

Ces chiffres conduisent aux formules


$$2(SiO^3), Al^2O^3 + 7(HO),$$

$$2(SiO^3), Al^2O^3 + 9(HO),$$

$$(SiO^3), Al^2O^3 + 2(HO),$$

$$(SiO^3), Al^2O^3 + 3(HO),$$

$$(SiO^3), Al^2O^3 + 4(HO).$$

Je néglige ici les matières étrangères à la constitution des minéraux. On voit combien ces substances sont différentes; on comprend que, par leur mélange avec les argiles de kaolin pur, elles puissent en altérer la composition et masquer leur véritable nature.

On trouve quelques-unes de ces substances au milieu même de masses argileuses, comme si leur formation avait de l'analogie avec celle des silex de la craie réunis en rognons; la singularité de ces gisements explique la bizarrerie de certaines masses argileuses qui, loin de se présenter en lits stratifiés régulièrement, affectent au contraire des allures très-accidentées. La *fig.* 40 représente la position de divers amas argileux A dans des couches très-différentes B. Quelques argiles, même parmi les argiles éminemment plastiques, se présentent en amas à peu près lenticu-

Fig. 40.



laires ou ellipsoïdes allongés, dont l'exploitation, en raison même de cette circonstance, est suivie rarement avec régularité.

Silicates alumineux multiples. — Les silicates d'alumine forment avec les autres silicates alcalins ou terreux de nombreux composés qu'il importe de connaître, puisque c'est de ces substances que dérivent, ainsi que nous l'avons dit, les matières plastiques dont le potier se sert; ces matériaux, contenant d'ailleurs les éléments constitutifs des verres, entrent directement aussi dans la fabrication ou pour faire les pâtes, ou pour constituer les glaçures, soit qu'elles retirent aux poteries l'inconvénient de leur porosité, soit qu'elles ajoutent à leurs qualités le charme d'un brillant éclatant.

Feldspaths. — Aux silicates doubles, alumineux, alcalins et terreux, appartiennent les minéraux que nous avons nommés *feldspaths*, et les roches dans la composition desquelles le feldspath entre comme partie constituante, soit à l'état de pâte, soit à l'état de cristaux visibles.

On distingue les feldspaths à base de potasse, à base de soude, à base de lithine, à base de chaux. Les deux premiers seuls présentent, au moins jusqu'à ce jour, de l'intérêt pour le fabricant de poteries. En effet, l'orthose et l'albite sont les seuls employés; encore n'est-il pas prouvé qu'on ait jamais recherché le second pour en faire usage dans des conditions déterminées.

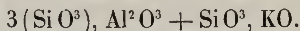
L'*orthose* est un feldspath à base de potasse.

La *cleavelandite*, qu'on nomme encore *albite*, est un feldspath à base de soude; généralement les feldspaths contiennent simultanément les deux alcalis.

Donner tous les caractères minéralogiques de ces substances serait sortir du cadre de ces Leçons; nous nous bornerons à rappeler que ces minéraux se présentent ordinairement sous forme de pierres à structure laminaire, cristallisant en prismes rhomboïdaux à lames brillantes sur quatre faces, ternes sur deux autres, rayables par le quartz, mais rayant le marbre; leur pesanteur spécifique est exprimée par 2,5, c'est-à-dire deux fois et demie celle de l'eau. Ils fondent au feu de porcelaine en un verre toujours laiteux. Les potiers les moins instruits les reconnaîtront à ces caractères.

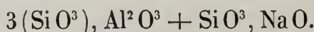
L'analyse chimique permet de reconnaître la nature de l'alcali; nous indiquerons plus loin la marche à suivre pour distinguer, dans ce cas, la potasse de la soude.

Le feldspath à base de potasse a pour formule



$$3(SiO^3), Al^2O^3 + SiO^3, KO.$$

Le feldspath à base de soude a pour formule



$$3(SiO^3), Al^2O^3 + SiO^3, NaO.$$

Mais rarement, comme le démontrent les analyses que nous en avons faites, les feldspaths offrent la pureté qui correspond à ces formules. Voici les nombres fournis par plusieurs variétés très-pures, qui contiennent quelques traces d'oxyde de fer, de chaux, de magnésie, quelquefois un peu d'alumine en excès provenant d'un commencement d'altération. Ces analyses ont été faites par M. Malaguti, lorsqu'il consacrait ses connaissances scientifiques aux progrès de la manufacture de Sèvres.

PROVENANCES.	SILICE.	ALUMINE.	POTASSE.	MAGNÉSIE.	CHAUX.	OXYDE de fer.	HUMIDITÉ.
FELDSPATH A BASE DE POTASSE.							
Chanteloube.	64,00	20,56	14,99	"	0,38	"	"
Newcastle ...	62,20	19,78	15,14	0,50	0,58	traces	1,53
Sargadelos...	62,00	19,48	15,72	0,12	0,35	traces	1,64
Hall........	62,76	19,20	14,90	0,18	0,46	traces	1,70
Rabenstein. .	61,37	20,23	15,75	0,16	0,39	"	1,31
Oporto......	62,06	19,61	16,07	0,16	0,38	"	1,11
Serdobole. . .	64,03	18,47	15,24	0,18	0,67	"	1,02
FELDSPATH A BASE DE SOUDE.							
Chanteloube.	67,63	20,48	10,26	"	0,65	"	"

Les feldspaths purs sont recherchés aujourd'hui, dans certaines fabrications spéciales, comme celles des boutons en pâte céramique qui doivent cuire à des températures basses comparativement à celles à laquelle la porcelaine dure doit être cuite.

On a créé depuis quelques années en Angleterre, dans le Staffordshire, une sorte de biscuit qu'on appelle *paros,* pour la fabrication duquel on fait usage du feldspath légèrement ferrugineux : ces fabrications exigent un soin particulier dans le choix des cris-

taux bien purs. Sous cette forme, les feldspaths employés dans les arts céramiques ne se rencontrent dans leur place originaire que dans les roches que les géologues ont appelées *roches de cristallisation,* notamment et presque exclusivement dans les terrains de granite.

Mais lorsque ces roches granitiques primitives ont été soumises à des érosions prolongées, ces cristaux ont été transportés; c'est aux causes puissantes d'une destruction gigantesque qu'on doit de rencontrer des masses de feldspath laminaire sous forme de galets ou de cailloux roulés, soit dans le lit de certains fleuves, soit sur les bords de la mer au bas de quelques falaises.

Mica. — On appelle du nom de *mica* des substances feuilletées, toujours facilement divisibles en feuilles minces, brillantes, flexibles, élastiques, fusibles au chalumeau, quelquefois à la simple flamme d'une bougie. La constitution de ces silicates doubles est encore assez mal définie : ils contiennent, en proportions diverses, des silicates d'alumine, de fer, de chaux, de magnésie, de potasse et de soude; lorsqu'ils contiennent de l'oxyde de fer, ils introduisent dans les pâtes une matière colorante qui présente l'inconvénient de se mal disséminer dans la masse, et de créer surtout pour les pâtes de porcelaine une infinité de taches très-visibles.

Voici quelques analyses de mica qui font voir entre quelles limites ces éléments peuvent varier :

Silice	40	42	47	49
Alumine	11	12	37	26
Oxyde de fer	8	22	3	7
Chaux	0	0	0	0
Magnésie	20	9	0	0
Alcalis	19	10	9	11

Quelques micas contiennent, en outre, des quantités appréciables d'eau et de fluor; mais on ne sait pas sous quelle forme ces éléments sont contenus.

Roches. — En dehors des usages spéciaux que nous venons d'énumérer, le potier n'a pas besoin de la fusibilité que les feldspaths purs possèdent, et comme ces minéraux sont assez rares, c'est aux mélanges quartzeux qui les contiennent que le fabricant les emprunte. On trouve en effet, en assez grande abondance et dans

presque toutes les localités riches en kaolins, des roches composées de quartz et de feldspath, qu'on nomme :

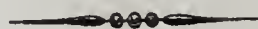
1°. *Pegmatites, petuntsé, cailloux,* quand ces éléments sont en parties distinctes ;

2°. *Pétrosilex*, lorsque les éléments qui les composent, réduits en pâte amorphe, sont en particules invisibles ;

3°. *Granites,* lorsque le mica s'ajoute aux minéraux que je viens de citer. Mais le granite est souvent accompagné de talc, de stéatite, d'amphibole, tous silicates plus ou moins colorés qui ont l'inconvénient d'introduire dans les pâtes des principes étrangers.

C'est donc dans la roche nommée *pegmatite,* si voisine du reste des granites, que pendant longtemps on ne l'en a pas distinguée, qu'on recherche l'élément fusible soit pour les pâtes de porcelaine, soit pour les glaçures de ces mêmes poteries.

Le pétrosilex, qui ressemble aux granites dans lesquels un refroidissement trop brusque n'a permis la cristallisation ni du feldspath, ni du mica, ni du quartz, est employé dans beaucoup de localités souvent aux mêmes usages que la pegmatite. Nous dirons, comme exemple, que ces matériaux broyés servent à la fabrication des glaçures des porcelaines chinoises, quand on les mêle avec de la chaux ; ils constituent les pâtes, quand on les additionne de kaolins.



HUITIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

Fer; oxydes de fer; chlorures de fer; sels de fer, sulfates de protoxyde et de peroxyde. — Manganèse; oxydes de manganèse; chlorures de manganèse; sels de manganèse; sulfate, carbonate, silicate. — Chrome; oxydes de chrome; acide chromique; chromates de potasse, de baryte, de fer; aluns de chrome. — Cobalt; oxydes de cobalt; chlorure de cobalt; sels de cobalt; silicate, aluminate, azotate, sulfate. — Nickel; oxyde de nickel; chlorures de nickel. — Zinc; oxydes de zinc; chlorure de zinc; sels de zinc; sulfate, carbonate, hydrocarbonate.

SUITE DES MÉTAUX.

FER ET SELS D'OXYDE DE FER.

Les métaux dont l'étude précède, principalement employés à l'état d'oxyde, ne causent aucune coloration bien apparente des pâtes ou des glaçures dans la composition desquelles ils entrent. Il n'en est plus de même des métaux dont il nous reste à nous occuper. Beaucoup, à raison de leurs propriétés particulières et des prix auxquels le commerce peut les livrer, servent dans toutes les industries; un grand nombre reçoivent aussi, dans la décoration des poteries, des usages variés et sur lesquels nous devrons insister.

Nous ne saurions mieux commencer l'étude de ces métaux qu'en plaçant à leur tête le fer, d'un emploi si général dans les arts céramiques, soit à l'état métallique, dans les différents organes de broyage, de lavage, etc., soit à l'état de silicate d'oxyde fréquent dans les pâtes grossières, plus rare dans les porcelaines dures et tendres; soit enfin à l'état d'oxyde libre : sous cette dernière forme, il entre dans la composition d'un grand nombre de couleurs employées dans la décoration de presque toutes les sortes de poteries.

Fer métallique. — Le fer se présente dans le commerce avec

des qualités différentes qui font distinguer le fer doux, la fonte et l'acier; ni le fer doux, ni la fonte, ni l'acier, ne sont des fers purs; mais le fer domine dans ces composés.

Le fer, chimiquement pur, ne peut être obtenu que par des procédés de laboratoire. Le fer doux contient toujours une petite quantité de carbone que l'affinage n'a pu lui enlever; la fonte et l'acier sont des combinaisons du fer avec le carbone et le silicium.

Le fer pur est très-tenace; il offre une structure plus ou moins cristalline suivant le façonnage qu'il a reçu; à petits grains dans le fer étiré, il est fibreux dans le fer en barres. Le fer fond à une température très-élevée; il se ramollit à la chaleur blanche, et dans cet état, le martelage permet de lui faire prendre toute espèce de forme.

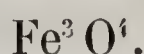
L'air et l'oxygène secs sont sans action sur le fer à la température ordinaire; mais à l'air humide l'oxydation s'opère avec facilité, surtout si l'air contient de l'acide carbonique. La *rouille*, qui se forme dans cette circonstance, retient de l'ammoniaque formée par la combinaison de l'hydrogène à l'état naissant, avec l'azote contenu dans l'air. Ce phénomène s'accomplit donc aux dépens de l'eau.

A la chaleur rouge, le fer s'oxyde promptement; il se couvre à sa surface d'une pellicule noire que le choc détache facilement: cette pellicule est nommée *battiture de fer:* au rouge blanc, le fer brûle en lançant des étincelles.

Les acides attaquent le fer avec facilité. Les acides chlorhydrique et sulfurique, étendus d'eau, forment des chlorures et des sulfates avec dégagement d'hydrogène : l'acide azotique de concentration moyenne donne un dégagement abondant de vapeurs rutilantes. Une dissolution très-étendue d'acide azotique forme, sans apparence de dégagement gazeux, de l'azotate de fer et de l'azotate d'ammoniaque.

Le poids de l'équivalent du fer est égal à 28.

Oxydes de fer. — Les combinaisons que le fer forme avec l'oxygène peuvent se réduire à trois : un protoxyde FeO, un sesquioxyde Fe^2O^3, un acide ferrique FeO^3; le protoxyde et le peroxyde se combinent ensemble pour former un composé particulier connu sous le nom d'*oxyde magnétique* qui a pour formule



$$Fe^3O^4.$$

Protoxyde de fer. — Cet oxyde n'est pas encore connu sous forme anhydre ; les pellicules qu'on obtient en chauffant une barre de fer au rouge blanc et frappant avec le marteau, sont un mélange variable de fer magnétique et de peroxyde de fer. A l'état hydraté, le protoxyde de fer s'obtient facilement en décomposant par la potasse un sel de protoxyde de fer : c'est un précipité blanc qui s'oxyde rapidement pour se transformer en hydrate de sesquioxyde de fer. A la température de l'ébullition de l'eau, il se transforme, sous l'influence du liquide, en oxyde magnétique.

Nous verrons qu'on fait usage de l'hydrate de protoxyde de fer pour préparer certaines combinaisons d'oxyde de fer avec certains oxydes contenant d'autres métaux.

Sesquioxyde de fer. — Cet oxyde, très-répandu dans la nature, constitue la majeure partie des minerais que les arts métallurgiques exploitent pour en extraire le fer : le géologue le nomme *fer oligiste* lorsqu'il est cristallisé, *hématite rouge* lorsqu'il est sous forme de masses compactes. La calcination du sulfate de protoxyde de fer, qui fournit de l'acide sulfurique de Nordhausen, abandonne comme résidu du peroxyde de fer anhydre que le commerce reçoit sous le nom de *colcothar* ou *rouge de Prusse*. Quand on l'obtient par la décomposition du sulfate de fer en présence du chlorure de sodium, il affecte la forme cristalline, devient très-dur, et sert à polir les métaux et les glaces, les lames de rasoirs, etc. On l'emploie sous cette forme pour faire les rouges destinés à la peinture des glaçures plombifères, qui attaquent et dissolvent l'oxyde de fer avec d'autant moins de facilité qu'il présente une plus grande cohésion.

L'hydrate de peroxyde de fer se forme quand on abandonne à l'air, en présence de l'eau, l'hydrate de protoxyde de fer ; le précipité, qui est blanc d'abord, passe légèrement au verdâtre, puis devient brun-rouge. Ce composé se forme immédiatement quand on traite par l'ammoniaque ou par la potasse un sel de peroxyde de fer ; par l'action d'une douce chaleur, l'hydrate perd son eau ; chauffé graduellement jusqu'au rouge, il devient subitement incandescent, et, sous cette forme, il ne se dissout plus dans les acides même les plus faibles qui dissolvent l'hydrate avec une très-grande facilité. A la chaleur blanche, il perd de l'oxygène pour se transformer en oxyde magnétique.

Nous ne croyons pas avoir à nous entretenir de l'acide ferrique, ni de la combinaison que forment entre eux les deux oxydes de fer que nous venons d'étudier; dans les conditions dans lesquelles le fer se présente dans la pratique des arts céramiques, ces derniers composés ne jouent aucun rôle, tandis qu'au contraire les deux oxydes de fer que nous venons d'étudier se présentent souvent.

Le peroxyde de fer est l'une des substances qui jouent le plus grand rôle dans la fabrication des couleurs vitrifiables; la variété des tons qu'il peut offrir, soit seul, soit en mélange avec d'autres oxydes, leur richesse et leur solidité, en ont rendu l'usage général; sans mélange, il donne du rouge dont la teinte est variable depuis le rouge orangé jusqu'au brun violâtre, en passant par une foule de nuances intermédiaires, rouge chair, carminé, laqueux; en mélange avec l'alumine, il donne du jaune orangé; avec l'oxyde de manganèse, il forme un gris foncé; avec l'oxyde de cobalt, il donne des noirs variables du gris au noir pur; avec l'oxyde de zinc, il fournit du brun jaune : il entre comme partie essentielle dans la composition des jaunes dont il permet de varier l'intensité, et auxquels il communique la propriéte précieuse de pouvoir se mélanger à d'autres nuances sans les faire disparaître entièrement, ni même les altérer.

Les couleurs de fer, appliquées à la peinture de moufle, sont solides; elles résistent fort bien à la température de 700 degrés centigrades, en conservant les nuances les plus délicates, quand elles sont bien préparées : malheureusement, il n'en est pas ainsi à la température du grand feu des fours à porcelaines. Dans ces conditions, l'oxyde de fer peut disparaître complétement en se dissolvant dans la glaçure et passant soit à l'état de silicate de protoxyde presque incolore, si la couverte est en très-grand excès, ou légèrement vert d'eau, dans le cas contraire, soit à l'état de silicate de peroxyde de fer d'un brun rougeâtre sale, dit laque brune, quelquefois noirâtre et tout tacheté.

L'oxyde de fer, disséminé en grande abondance dans la nature, ne se présente jamais dans un état de composition assez constant pour être employé immédiatement dans la décoration des poteries. Les ocres, les terres d'ombre et de Sienne, offrant des différences tranchées sous le rapport de leur composition, ne doivent entrer dans la préparation des couleurs vitrifiables qu'après des essais

nombreux, destinés à faire connaître, non-seulement leur ton, mais encore la fusibilité qu'ils peuvent acquérir avec les fondants dont on se sert. C'est par la calcination du sulfate de fer qu'on prépare l'oxyde de fer, quel que soit le ton qu'il doive avoir; la couleur qu'il conserve dépend non-seulement de la température à laquelle il a été soumis, mais encore de la promptitude avec laquelle on lui a fait atteindre cette température. Nous entrerons ici dans quelques détails particuliers.

On choisit la couperose verte, bien cristallisée; pour en détacher toutes les parties déjà décomposées et transformées en oxyde, on la lave avec un peu d'eau; quand les cristaux sont bien propres, on les concasse et on les expose pendant longtemps à une chaleur assez faible pour qu'ils ne se fondent pas dans leur eau de cristallisation. On réduit en poudre aussi fine qu'il est possible, la masse blanche qui reste après la dessiccation pour la placer en couches très-minces sur des têts à rôtir ou dans des capsules de porcelaine larges et plates; on porte ensuite au rouge, progressivement et aussi lentement qu'on le peut, les capsules en les enfermant dans un moufle. On observe à chaque instant la couleur de l'oxyde en prenant une petite quantité soit avec une tige de fer, ou mieux avec une petite cuiller de platine, et s'il a acquis le ton que l'on désire, on arrête le feu pour laisser le moufle se refroidir lentement.

Ainsi calciné, le fer prend d'abord le ton jaune-orangé, puis rouge de chair, puis carminé, puis laqueux, puis brun-rouge, et enfin rouge-violâtre. Aussitôt que le moufle est refroidi, on retire l'oxyde et on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante; enfin, on le fait sécher. Préparé de la sorte, l'oxyde de fer ne contient jamais que des traces d'alumine provenant du sulfate décomposé. Par ce procédé, on ne peut obtenir que de l'oxyde de fer rouge carminé, laqueux ou violâtre; on ne saurait recourir à cette méthode lorsqu'on veut préparer du brun jaune ou *jaune d'ocre*.

Pour avoir un oxyde de fer convenable à la confection de ces couleurs, on doit faire usage de l'hydrate de peroxyde de fer provenant de la composition spontanée au moyen de l'eau aérée, du sulfate de protoxyde de fer. On met de la couperose dans un vase avec grand excès d'eau. On abandonne la dissolution à elle-même pendant une quinzaine de jours, en ayant soin de la remuer

souvent. Le sulfate se décompose en donnant naissance au dépôt jaunâtre qu'on décante, et qu'on lave afin de le débarrasser de l'acide sulfurique et du sel non décomposé; l'exposition à l'air suffit pour faire sécher cet oxyde, dont on fait un assez bon emploi. Si l'on n'opère que sur de petites quantités de couperose à la fois, on peut hâter la préparation en ajoutant de l'eau chaude à la dissolution; l'élévation de température remplace l'exposition prolongée au contact de l'air. Ce dépôt, identique dans les deux cas, n'est autre chose que de l'hydrate de peroxyde de fer; chauffé au rouge, il abandonne 27 pour 100 d'eau; dissous dans l'acide chlorhydrique, il précipite en brun par l'ammoniaque, et la dissolution ne donne aucun précipité par le chlorure de barium.

L'hydrate de peroxyde de fer, précipité de sa dissolution par l'ammoniaque, la potasse ou la soude, est préférable pour préparer les bruns, les gris et les noirs; il est d'une préparation plus simple.

Nous terminerons ce sujet par une dernière observation.

La nuance de l'oxyde de fer, ses propriétés, varient non-seulement avec la nature du réactif employé pour le précipiter, mais avec celle de l'acide avec lequel il était combiné. Les sels de fer à acides végétaux, qui, sous l'influence de la chaleur, ne laissent pour résidu que du peroxyde de fer, donneraient probablement des oxydes rouges de tons variés. Il y a peut-être là le sujet d'une recherche toute nouvelle et lucrative. Ces couleurs pourraient en effet, sans doute, entrer dans la palette de la peinture à l'huile.

Chlorures de fer. — Le chlore forme avec le fer deux combinaisons définies qui correspondent aux oxydes : un protochlorure $ClFe$, un sesquichlorure Cl^3Fe^2.

Protochlorure. — Le protochlorure de fer se prépare facilement par voie humide en traitant la limaille de fer par l'acide chlorhydrique : on obient des cristaux d'un beau vert d'eau qui contiennent 6 équivalents d'eau. Si l'on fait passer, à l'abri du contact de l'air, sur des fils de fer en excès portés au rouge, un courant de chlore, on obtient encore le même chlorure, qui se sublime et vient se condenser sur les parties froides du tube. La limaille de fer et le sel ammoniac fournissent encore un sublimé de chlorure de fer.

Sesquichlorure de fer. — Quand on fait passer du chlore en

excès sur du fer incandescent, on obtient de petites paillettes irisées d'un noir violâtre; c'est du perchlorure de fer.

On prépare ce sel par voie humide en traitant par l'eau régale le fer métallique ou tout oxyde de ce métal. Le perchlorure de fer, dissous dans l'excès de l'acide, donne un liquide rougeâtre qui laisse déposer des cristaux de même couleur, très-déliquescents, solubles dans l'éther et l'alcool, décomposables par la chaleur rouge en acide chlorhydrique et en peroxyde de fer; ce dernier se dépose sous forme de paillettes hexagonales.

Le chlorure de fer se forme toutes les fois qu'on traite par l'acide chlorhydrique, après fusion avec les carbonates alcalins, toute argile ou toute pâte céramique ferrugineuse.

Sulfates de fer. — L'acide sulfurique entre en combinaison avec les deux oxydes de fer.

Sulfate de protoxyde de fer. — On connaît dans le commerce, sous le nom de *couperose verte*, le sulfate de protoxyde de fer; on l'obtient sous forme de beaux cristaux d'un vert clair en traitant le fer métallique par l'acide sulfurique étendu d'eau, et faisant cristalliser lentement.

Lorsque le fer dont on fait usage est pur, le sulfate est lui-même exempt de sels étrangers; on peut l'employer pour la confection de rouges que réclame le peintre sur porcelaine.

Si la couperose provient du grillage des pyrites qui se transforment en protosulfure d'abord, puis en sulfate de protoxyde avec le contact de l'air et de l'eau, elle peut être impure et chargée de sels très-variés; on ne doit pas en faire usage pour préparer les couleurs; cependant elle convient très-bien pour précipiter l'or de sa dissolution dans l'eau régale.

Le sulfate de protoxyde de fer, cristallisant à la température ordinaire, retient 7 équivalents d'eau. Lorsqu'on l'expose à la température de 80 degrés, il n'en contient plus que 4; un équivalent seul résiste à la chaleur de l'eau bouillante.

Le sulfate de protoxyde se décompose, à la chaleur rouge, en acide sulfureux, acide sulfurique et peroxyde de fer. A 100 degrés, l'eau dissout trois fois son poids de sulfate; la dissolution présente une légère teinte verdâtre; elle se décompose en abandonnant de l'hydrate de peroxyde de fer de couleur jaunâtre.

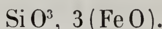
Le sulfate de protoxyde de fer sert à préparer les rouges et les

bruns jaunes; il est employé dans la décoration de la porcelaine pour obtenir de l'or précipité sous un faible volume, condition convenable pour les dorures solides.

Sulfate de peroxyde de fer. — Ce sulfate se prépare lorsque l'on traite par l'acide azotique, à la température de l'ébullition, le sulfate de protoxyde de fer. L'évaporation jusqu'à siccité laisse, comme résidu salin, une masse jaune clair déliquescente, composée de sulfate de peroxyde de fer.

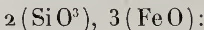
SILICATES DE FER. — L'acide silicique forme avec les deux oxydés de fer des composés importants, que nous verrons jouer un rôle considérable dans la fabrication des poteries et des glaçures.

Silicate de protoxyde de fer. — Il se forme pendant l'affinage du fer et pendant la fusion du cuivre noir un silicate de fer, cristallisé, doué de l'éclat métallique, très-fusible, qui doit se former encore, mais rester dissous dans les flux vitreux, lorsque les silicates de fer sont au contact des gaz réducteurs, comme l'oxyde de carbone; ce composé a pour formule



$$SiO^3,\ 3(FeO).$$

Il existe une autre variété de silicate de protoxyde de fer; ce composé se représente par la formule



$$2(SiO^3),\ 3(FeO):$$

on le trouve tout formé dans l'intérieur des laves et des scories de hauts fourneaux; il paraît être une partie constituante des pyroxènes verts foncés. Il peut se former, comme le précédent, sous l'influence d'un excès de silice dans les silicates ferrugineux; on sait que les verres à bouteilles, les verres à pivettes, sont colorés en vert plus ou moins foncé par le protoxyde de fer.

Silicate de peroxyde de fer. — On ne saurait nier l'existence du silicate de peroxyde de fer dans les matières ferrugineuses fondues ou non fondues; d'ailleurs on le trouve, dans les environs d'Antonio-Fereira dans le Mexique, incrusté dans du fer magnétique, sous forme de fibres d'un brun d'ocre grisâtre. Il est difficile à fondre, et plus dur que le feldspath; il est hydraté: sa composition correspond à la formule



$$3(SiO^3),\ Fe^2O^3 + HO.$$

Anhydre, il forme souvent des sels doubles avec les silicates de chaux, de magnésie, de manganèse et de protoxyde de fer.

MANGANÈSE ET SELS DE MANGANÈSE.

Le manganèse, que nous allons étudier, se présente dans la nature bien moins fréquemment que le fer; aussi ne le rencontre-t-on que rarement dans la composition des pâtes céramiques; il entre souvent, au contraire, comme matière colorante dans un grand nombre de glaçures, surtout dans les glaçures des poteries grossières qu'il colore en brun lorsqu'il se trouve en mélange avec l'oxyde de fer.

Manganèse métallique. — Les propriétés du manganèse métallique s'opposent à ce que ce métal entre sous cette forme dans les arts industriels; en effet, il s'oxyde à l'air humide et décompose l'eau vers la température de 100 degrés. On ne peut le conserver que dans des flacons remplis d'huile de naphte, ou dans des tubes scellés à la lampe. Son oxydation par l'air humide est accompagnée de l'odeur fétide que répandent certaines fontes traitées par un acide : il est moins dur que la fonte de fer, plus facile à limer; mais il est cassant. Son point de fusion est égal à celui du fer; sa densité dépasse 8.

Le poids de l'équivalent du manganèse est égal à 28.

Oxyde de manganèse. — Le manganèse forme avec l'oxygène cinq combinaisons différentes dont nous présenterons l'histoire en quelques mots. Nous verrons trois oxydes :

Un protoxyde MnO;

Un sesquioxyde Mn^2O^3;

Un peroxyde ou bioxyde MnO^2.

Et deux combinaisons à réactions acides, savoir :

L'acide manganique MnO^3;

Et l'acide hypermanganique Mn^2O^7.

Protoxyde de manganèse. — Cet oxyde s'obtient en calcinant le chlorure de manganèse avec du carbonate de soude, et lessivant ensuite la masse saline par l'eau; le protoxyde de manganèse anhydre reste comme résidu. Comme le bioxyde de manganèse ne se réduit pas à l'état métallique par l'hydrogène, on obtient encore du protoxyde lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sur du bioxyde de manganèse; on peut remplacer le bioxyde par le carbonate, le

résidu de la réaction présente toujours la composition du protoxyde. Sa cohésion varie avec la température qu'il a subie.

Cet oxyde est vert; facilement soluble dans les acides, il possède des caractères basiques très-prononcés.

Lorsqu'on traite par de la potasse caustique un sel de protoxyde de manganèse, on obtient un précipité blanc floconneux d'hydrate de protoxyde de manganèse qui, sous l'influence de l'air, absorbe promptement l'oxygène pour se transformer en hydrate brun de peroxyde.

Sesquioxyde de manganèse. — Le sesquioxyde de manganèse se rencontre dans le règne minéral, tantôt cristallisé, tantôt amorphe; il est tantôt anhydre et tantôt hydraté. Lorsqu'on décompose par la chaleur de l'azotate de manganèse, c'est du sesquioxyde de manganèse qui reste comme résidu; ce corps est brun foncé.

Bioxyde de manganèse. — Le bioxyde de manganèse, qu'on nomme encore peroxyde de manganèse, est le minerai de manganèse le plus commun; on le rencontre soit amorphe, soit cristallisé; sa poussière est noire.

Dans les laboratoires on prépare l'hydrate de bioxyde de manganèse en traitant le carbonate de manganèse, délayé dans l'eau, par un courant de chlore et lavant à froid le précipité noir qui s'est formé. Il est aussi le résidu de la décomposition par l'eau chaude du manganate de potasse.

Au rouge, il abandonne de l'oxygène et se transforme en une poudre brun-rouge formée par la combinaison du protoxyde et du sesquioxyde de manganèse, par équivalents égaux,



$$Mn^3O^4 = MnO, Mn^2O^3.$$

Le bioxyde de manganèse forme avec l'acide chlorhydrique du protochlorure de manganèse et du chlore; avec la potasse, il se suroxyde en devenant acide chromique, MnO^3.

Les oxydes de manganèse offrent des ressources assez nombreuses à l'art de décorer les produits céramiques. Il entrait dans la composition des violets et des noirs de l'ancienne porcelaine tendre de Sèvres; sur la porcelaine dure, il est encore aujourd'hui d'un usage général; et, dans la préparation des noirs pour émail, il remplace avantageusement l'oxyde de cobalt qui coûte plus cher, et qui ne conduit pas tout à fait aux mêmes résultats. Il résiste mieux que

l'oxyde de fer pur au grand feu de porcelaine: aussi peut-on l'employer conjointement avec ce dernier oxyde pour obtenir les beaux bruns qu'on nomme *bruns écaille*.

Dans la fabrication de quelques vernis, l'oxyde de manganèse s'emploie à l'état de minerai tel que la nature le fournit ; pour donner aux vases de terre communs, vernissés à l'oxyde de plomb, ces teintes brunes qu'on y remarque, on se sert de peroxyde ou de sesquioxyde natif. On employait aussi quelquefois cet oxyde de manganèse pour faire quelques couleurs de porcelaine tendre dans l'origine de la fabrication de Sèvres. Il est préférable à tous égards de se servir d'un oxyde à peu près pur, d'autant que la préparation de l'oxyde de manganèse n'est ni longue ni dispendieuse.

Le minerai de manganèse trituré préalablement est mis en contact, sous l'influence d'une douce chaleur, avec de l'acide chlorhydrique. La dissolution s'opère, et lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on ajoute de l'eau en grande quantité; on décante la liqueur claire, puis on y verse peu à peu la dissolution d'ammoniaque ou de potasse également étendue d'eau qu'on agite sans cesse. On abandonne à lui-même le précipité pendant quelque temps, puis on le lave à grande eau, on le sépare enfin soit par filtration, soit par décantation. On le fait sécher et calciner.

Dans ces conditions, on a l'oxyde rouge de manganèse qui contient du protoxyde et du sesquioxyde de manganèse, il renferme les 0,27 de son poids d'oxygène; les acides puissants le dissolvent complétement quand ils sont concentrés; étendus, ils le dissolvent à chaud. L'acide azotique affaibli ne dissout que le protoxyde de manganèse; le sesquioxyde reste pour résidu.

Si, pour précipiter l'oxyde de manganèse, on se sert de carbonate de soude, on obtient du carbonate de manganèse qu'on lave, et qui peut être employé comme oxyde dans la préparation des couleurs et vernis, qui doivent être colorés à l'aide du manganèse.

Quel que soit l'état d'oxydation du manganèse, il se trouve dans les glaçures ou les couleurs sous forme de silicate de manganèse, probablement silicate de sesquioxyde ; il colore le verre et le cristal en violet, mais il convient d'ajouter du nitre à la composition. Le silicate de protoxyde de manganèse paraît incolore ; ainsi la perle de borax ou de sel de phosphore ne se colore dans les essais au

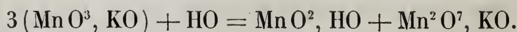
chalumeau que dans la flamme oxydante : dans la flamme intérieure la coloration améthyste disparaît complétement.

Sous l'influence d'une température très-élevée, la silice paraît ramener au protoxyde les oxydes de manganèse d'un degré d'oxydation supérieur. Le fond *brun écaille* des porcelaines exige, en effet, qu'on le chauffe au feu de moufle pour qu'il se développe en vigueur; il est brun pâle et verdâtre lorsqu'il sort du four.

Les verriers et les fabricants de cristaux font usage de peroxyde de manganèse pour décolorer le silicate de protoxyde de fer qui donne aux objets fabriqués une teinte verte désagréable : on a cru pouvoir admettre une cause essentiellement chimique au rôle de l'oxyde de manganèse qui peroxyde le fer et le rend alors moins colorant; la cause est peut-être essentiellement physique : la teinte rose produite par le manganèse introduit, corrige la teinte verte primitive.

Acides manganique et hypermanganique. — Nous ne donnerions pas les propriétés de ces acides s'ils ne servaient de caractères spéciaux pour reconnaître la présence des sels de manganèse.

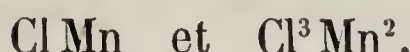
Toutes les fois qu'on traite au contact de l'air par la potasse en fusion, ou mieux encore par le nitrate de potasse, une matière qui contient du manganèse, on obtient une masse plus ou moins pâteuse qui se dissout en grande partie dans l'eau en formant un liquide d'un très-beau vert, et qui abandonne dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, des cristaux de manganate de potasse. Sous l'influence de l'eau chargée de potasse, ce manganate vert est persistant, mais au contact de l'eau pure il se décompose; la liqueur se charge d'hydrate de peroxyde de manganèse, en prenant une coloration rose très-caractéristique. Il s'est formé de l'hypermanganate de potasse en vertu de la réaction suivante :



$$3(MnO^3, KO) + HO = MnO^2, HO + Mn^2O^7, KO.$$

A l'air, cette transformation du manganate en hypermanganate s'effectue lentement, et le passage de la teinte verte à la teinte rose donnant naissance à plusieurs teintes intermédiaires, on a nommé *caméléon minéral* ce sel singulier dont on ignorait la nature. Si l'on traite par le chlorate de potasse et l'hydrate de potasse le peroxyde de manganèse on obtient immédiatement l'hypermanganate de potasse.

Chlorures de manganèse. — Les combinaisons que le chlore forme avec le manganèse correspondent aux protoxyde et sesquioxyde. Ils ont pour formule



$$ClMn \quad \text{et} \quad Cl^3Mn^2.$$

Protochlorure de manganèse. — Ce chlorure de manganèse se forme quand on traite le peroxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique : le dégagement de chlore est accompagné de la formation du protochlorure de manganèse qui cristallise par évaporation des liqueurs acides. Plusieurs cristallisations successives le dépouillent des sels étrangers avec lesquels il est mêlé ; mais il contient encore du fer qu'on enlève en traitant à chaud la dissolution de ce sel par du carbonate de manganèse pur ; il se forme un dépôt d'hydrate de peroxyde de fer et l'acide carbonique se dégage. On l'obtient directement pur en traitant au rouge obscur un mélange de sel ammoniac et de bioxyde de manganèse, préalablement séparé des carbonates terreux qu'il peut contenir, par des lavages à l'acide chlorhydrique étendu.

Le protochlorure de manganèse sert à préparer les carbonates de manganèse dont l'art de la vitrification peut avoir besoin ; il cristallise avec 4 équivalents d'eau, qu'il perd par la chaleur ; chauffé au contact de l'air, il absorbe de l'oxygène et dégage du chlore.

Sesquichlorure de manganèse. — Le sesquioxyde de manganèse se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique et forme une liqueur brun foncé qui contient du sesquichlorure de manganèse. Une faible élévation de température en dégage du chlore et le transforme en protochlorure de manganèse.

Sulfate de manganèse. — L'acide sulfurique attaque facilement le peroxyde de manganèse natif, l'oxyde de manganèse rouge provenant de la calcination du bioxyde employé dans la préparation de l'oxygène, le protochlorure de manganèse ; dans toutes ces circonstances, il se fait du sulfate de protoxyde de manganèse.

Le sulfate de manganèse cristallisé contient des quantités d'eau variables avec la température à laquelle les cristaux se sont formés. On connaît plusieurs sulfates ; un avec 7 équivalents d'eau, un avec 6, un avec 4, un avec un seul équivalent d'eau. Chauffé à 300 degrés, le sulfate de manganèse devient anhydre. Il a pour

formule



$$SO^3, MnO.$$

Ce sel peut être employé dans la préparation des oxydes et des carbonates de manganèse.

Carbonate de manganèse. — Le carbonate de manganèse anhydre tel que la nature le présente est presque toujours altéré par des carbonates de fer et de chaux : on l'obtient plus pur, mais alors hydraté, en versant du carbonate de soude dans une dissolution pure d'un sel de protoxyde. Le carbonate de manganèse est soluble dans un excès d'acide carbonique.

On emploie ce sel avec avantage dans la fabrication des émaux colorés en violet, lorsqu'on tient à ce que le manganèse ne renferme pas de fer qui modifierait la couleur de l'émail qu'on veut fabriquer.

Silicate de manganèse. — Le silicate simple de manganèse n'est pas employé dans les arts céramiques. Les silicates multiples de chaux, d'alumine, de manganèse et de fer constituent la glaçure des poteries grossières vernissées en brun; on les prépare facilement par l'emploi des scories de fer et des laitiers qu'on mélange avec du bioxyde de manganèse. Le silicate double de plomb, de soude et de manganèse constitue les fonds violets particuliers à la porcelaine tendre. Le silicate d'alumine, de manganèse, de fer et de potasse ou de soude, appliqué comme glaçure sur les porcelaines dures, semble communiquer à ces poteries, qui vont généralement mal au feu, la propriété précieuse de résister sans se briser aux changements brusques de température.

CHROME ET SELS DE CHROME.

Chrome métallique. — Le chrome, découvert par Vauquelin, s'obtient en calcinant au feu de forge un mélange de 4 parties de sesquioxyde de chrome et de 1 partie de charbon ; le carbure qu'on trouve au fond du creuset dans lequel on a fait l'expérience, laisse le chrome pur, quand on le refond avec du borax et du sesquioxyde de chrome. Préparé par cette méthode, le chrome est un métal de couleur grise, très-dur, rayant le verre, et ne se combinant avec l'oxygène qu'à la chaleur rouge. Il se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus, en dégageant de l'hydrogène.

L'équivalent du chrome pèse 26.

Sa densité varie de 6 à 6,3; sous forme métallique, il est sans usage.

Oxydes de chrome. — L'oxygène se combine avec le chrome pour former plusieurs combinaisons définies; on connaît :

Le protoxyde de chrome....	CrO	correspondant à FeO,
Le sesquioxyde............	Cr^2O^3	correspondant à Fe^2O^3,
L'oxyde salin..............	Cr^3O^4	correspondant à Fe^3O^4,
L'acide chromique.........	CrO^3	correspondant à FeO^3,
L'acide perchromique.......	Cr^2O^7	correspondant à Mn^2O^7,
Un oxyde salin............	CrO^2	$= CrO^3 + Cr^2O^3$.

Nous nous bornerons à l'étude du protoxyde et du sesquioxyde de chrome; celle de l'acide chromique nous arrêtera de même quelques instants à cause de l'importance des chromates.

Protoxyde de chrome. — On ne le connaît qu'à l'état d'hydrate; il s'obtient en traitant par la potasse un sel de protoxyde de chrome; c'est un précipité grisâtre d'abord que l'eau décompose avec un dégagement d'hydrogène, et qui devient brun; il se fait un oxyde salin Cr^3O^4.

Sesquioxyde de chrome. — Aussitôt après la découverte du chrome et les recherches qui firent connaître ses principaux caractères, les arts cherchèrent à utiliser les qualités précieuses de cette substance; les verts sur porcelaine dure manquaient entièrement, la fixité de l'oxyde de chrome même à 1,600 degrés, en présence de silicates alumineux fusibles, le fit employer comme matière colorante verte. La manufacture de Sèvres fut la première à l'employer comme tel vers 1802, et depuis lors il fut introduit dans les couleurs de moufle; aujourd'hui, presque tous les verts de cuivre ont disparu de la palette du peintre sur porcelaine dure.

Les procédés à l'aide desquels le chimiste peut se procurer l'oxyde de chrome parfaitement pur sont nombreux; mais tous ne peuvent être choisis indifféremment : les uns seraient trop dispendieux, les autres ne donneraient pas un oxyde dans un état convenable. Dans la pratique, ces procédés se réduisent à quatre : nous allons les décrire avec quelques détails.

1°. Lorsqu'on décompose le bichromate de potasse par la chaleur, il se dégage de l'oxygène, et le résidu de l'opération est formé d'un mélange d'oxyde de chrome et de chromate neutre.

Par ce procédé, on obtient un vert très-agréable de ton, mais d'un emploi difficile.

2° Lorsque l'on traite du chromate de potasse par de l'acide chlorhydrique bouillant et concentré, en ajoutant un peu d'alcool pour faciliter la réduction de l'acide, on obtient du protochlorure de chrome dont on précipite le chrome à l'état d'hydrate de protoxyde par l'addition de l'ammoniaque; on jette sur un filtre, on lave à l'eau chaude, puis on calcine l'hydrate ainsi séparé. Dans beaucoup de cas, cet oxyde peut être avantageux pour les verts bleuâtres, qui doivent être combinés, en certaine proportion, avec l'oxyde de cobalt; l'oxyde préparé sous forme de gelée, mêlé finement avec de l'oxyde de cobalt également gélatineux, broyé sur la palette, puis séché et fortement calciné, donne des verts d'un éclat et d'une pureté remarquables.

3°. Lorsqu'on soumet à une température élevée un mélange de 2 parties de bichromate de potasse et de 1 partie de fleurs de soufre, la masse se boursoufle et il se forme de l'oxyde de chrome quelquefois cristallisé, en mélange avec du sulfate de potasse et du sulfure de potassium qu'on enlève par un lavage à grande eau. Cette préparation se fait en exposant à l'air le mélange et l'enflammant; l'incandescence se propage jusqu'au centre de la masse.

4°. Le chromate de protoxyde de mercure décomposé par la chaleur laisse de bel oxyde de chrome, pulvérulent et d'un emploi facile. Cette opération, quoique capricieuse, réussit généralement bien, surtout si le chromate de mercure, lavé par l'eau bouillante, ne donnait plus que des eaux légèrement colorées.

On se procure le chromate de protoxyde de mercure en précipitant une dissolution de protonitrate de mercure à peu près neutre, par une dissolution de chromate de potasse étendue d'eau. Quand on met en contact les deux dissolutions, il se forme immédiatement un précipité floconneux rouge; ce précipité, lavé, séché, puis calciné dans un creuset soumis à la température du dégourdi des fours à porcelaine, donne de l'oxyde de chrome pur, dont la teinte varie sans qu'on connaisse encore aujourd'hui bien exactement les circonstances dans lesquelles se développe une teinte donnée. C'est une grande imperfection dans le procédé, car on a tantôt un oxyde léger d'un beau vert pur, tantôt un oxyde plus lourd, d'un vert sans éclat, très-foncé.

On aurait une économie considérable dans cette préparation, qui est dispendieuse, en recueillant le mercure que l'on perd. Pour diminuer la dépense, on doit faire la distillation dans une cornue en terre réfractaire à large col, permettant d'introduire facilement le chromate de mercure, de retirer l'oxyde de chrome, et pouvant servir un très-grand nombre de fois.

Si, comme on a recommandé de le faire, on verse un excès considérable de nitrate de mercure, on obtient du chromate de protoxyde de mercure pur; mais on perd tout le mercure qui reste en dissolution. Si la précipitation a lieu, comme c'est le cas général, en présence d'un excès de chromate de potasse, on obtient tout à la fois du chromate de mercure, du sous-nitrate de mercure et du manganésiate de mercure. Le sous-nitrate provient de l'action de l'eau sur le sel de mercure; le manganésiate résulte de la présence dans la mine de chrome d'une certaine quantité de manganèse qui forme, pendant la déflagration avec le nitre, du manganésiate de potasse. Ici tout le mercure est précipité.

Il n'y aurait aucun inconvénient à opérer la précipitation, en versant le chromate de potasse en excès. Le sous-nitrate de mercure étant décomposable et disparaissant en entier par l'action de la chaleur, ne peut avoir d'influence sur la pureté chimique de l'oxyde; il ne peut qu'augmenter sa ténuité, et c'est un avantage incontestable. Quant au manganésiate de mercure, sa décomposition laisse de l'oxyde de manganèse pour résidu, et pourvu qu'il ne soit pas en trop grande quantité, il concourt par sa combinaison avec l'oxyde de chrome au développement d'une belle couleur verte, surtout pour les couleurs de grand feu de porcelaine. Cette opinion, émise par Dulong, s'est trouvée confirmée par de nombreuses expériences. Ainsi, en opérant de cette manière, et calcinant en vase clos, on retrouverait tout le mercure dans un état propre à une nouvelle préparation.

L'oxyde de chrome seul, quel que soit du reste le procédé à l'aide duquel on l'a préparé, ne donne toujours que des tons souvent franchement verts et quelquefois d'un vert brun. Il faut, pour en varier la nuance, le combiner avec des oxydes de cobalt, de zinc ou d'alumine. C'est dans ces conditions que l'emploi de l'hydrate de protoxyde de chrome devient avantageux. Nous avons dit comment on le préparait au moyen des chlorures de chrome;

l'alun de chrome peut être directement précipité par l'ammoniaque.

Préparé par ces divers procédés, le sesquioxyde de chrome anhydre est d'un beau vert foncé; insoluble dans l'eau, insoluble dans les acides après calcination, indécomposable par la chaleur et par l'hydrogène, il n'y a que le charbon, sous l'influence d'une température très-élevée, qui puisse le réduire. Sous l'influence de l'acide silicique et d'une température de 1,600 degrés, il dégage de l'oxygène et se transforme en silicate de protoxyde de chrome d'un vert légèrement bleuâtre. Chauffé au rouge vif, il abandonne de l'oxygène et s'oxyde, au contraire, pour former, à la chaleur rouge sombre, un composé brun CrO^2. Les verres et le borax le dissolvent sous l'influence de la chaleur, et se colorent en vert.

Les alcalis, chauffés au contact de l'air avec l'oxyde de chrome, absorbent de l'oxygène et se transforment en chromates alcalins CrO^3, KO.

Pour préparer les sels de chrome, on a recours à l'hydrate de sesquioxyde qu'on obtient en traitant par l'ammoniaque un sel de sesquioxyde. Il se produit un précipité gris-bleuâtre qui se dissout facilement dans les acides et les dissolutions alcalines.

Acide chromique. — Cet acide se prépare en traitant une dissolution chaude et concentrée de bichromate de potasse par un excès d'acide sulfurique au maximum de concentration; l'acide chromique formé se dépose, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles violacées. L'excès d'acide sulfurique a pour but de dissoudre le bisulfate de potasse formé pendant la réaction; on l'enlève en grande partie au moyen de plaques poreuses de dégourdi de porcelaine. Les cristaux sont purifiés par des lavages à l'eau et des cristallisations dans le vide.

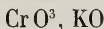
L'acide chromique est très-déliquescent; il attire l'humidité de l'air pour se résoudre en un liquide brun foncé; il est réduit par l'acide sulfureux; l'acide chlorhydrique le transforme en sesquichlorure de chrome. Isolé, l'acide chromique ne nous présentera pas d'intérêt; mais il est très-important de le considérer dans les sels qu'il forme avec les divers oxydes métalliques.

Chromate de potasse. — Si nous faisons fondre dans un creuset de terre, soumis à la température rouge, une partie de nitre et deux parties de fer chromé, combinaison réfractaire d'oxyde de

chrome et d'oxyde de fer, on attaque le chrome de façon à le rendre facilement soluble dans l'eau. La dissolution filtrée sert de matière première dans la fabrication industrielle des chromates de potasse.

Chromate neutre de potasse. Si l'on épure par l'eau le résidu de l'attaque du fer chromé par le nitre et qu'on évapore jusqu'à cristallisation, les eaux jaunes abandonnent un mélange de cristaux incolores et de cristaux jaunes; ces derniers, qui sont doués d'une faculté colorante très-puissante, constituent le chromate de potasse. Pour obtenir ce sel plus pur, on traite par l'acide acétique qui précipite la silice provenant du minerai généralement siliceux : le chromate neutre passe à l'état de bichromate qu'on purifie par la cristallisation. Le bichromate régénère à son tour du chromate neutre quand on le concentre avec du carbonate de potasse jusqu'à ce que la liqueur prenne une couleur franchement citronnée.

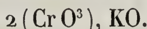
La formule



$$CrO^3, KO$$

représente la composition du chromate neutre de potasse.

Bichromate de potasse. — On prépare ce sel en ajoutant au chromate jaune de l'acide azotique et soumettant le mélange à l'évaporation; il se dépose des cristaux très-volumineux d'un rouge orangé très-foncé, qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Ils ont pour formule



$$2(CrO^3), KO.$$

Ils sont employés comme oxydants très-énergiques dans l'art de la teinture et de l'impression sur étoffes.

Les chromates neutres de potasse permettent d'obtenir les chromates insolubles par double décomposition. Plusieurs de ces chromates sont employés dans les arts céramiques pour obtenir quelques colorations de moufle. Nous citerons ici les chromates de baryte et de fer. Nous parlerons plus loin de ceux formés par les métaux que nous n'avons pas encore étudiés.

Chromate de baryte. — Le chromate de baryte peut servir à la préparation de certains jaunes, mais il exige l'emploi de fondants particuliers. Il est jaune clair, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique; on le prépare en mélangeant des dissolutions concentrées de chromate de potasse et d'un sel de baryte; on verse du sel de baryte tant qu'il se forme un précipité. Le précipité lavé,

puis séché, donne sur porcelaine un jaune très-éclatant; appliqué sur la couverte des porcelaines dures, il se décompose en formant du sesquioxyde de chrome qui colore en vert la surface sur laquelle il est étendu.

Chromate de fer. — L'usage du chromate de protoxyde de fer dans la peinture des couleurs vitrifiables est encore assez nouveau pour n'être connu que par très-peu de praticiens. Cependant il offre le grand avantage de donner sur les faïences et les émaux, à basse température et même à des températures élevées, comme celle du grand feu de porcelaine, une belle coloration brune, qu'il serait impossible d'obtenir avec l'oxyde de fer pur. Pour se procurer le chromate de protoxyde de fer, on dissout dans assez d'eau le chromate neutre de potasse, puis on y verse peu à peu la dissolution non altérée du sel de protoxyde de fer. On recueille sur un filtre le précipité qui se forme, et qui lavé convenablement donne une poudre brun foncé dont on ne connaît pas encore parfaitement la composition; la désignation de chromate de protoxyde de fer est peut-être impropre : rien ne prouve que ce n'est pas une combinaison de protoxyde de chrome et de sesquioxyde de fer, correspondant au fer chromé natif. Quoi qu'il en soit, cet oxyde est précieux pour la préparation des couleurs d'un usage fréquent dans les peintures qui doivent être vitrifiées.

Aluns de chrome. — Le sulfate de sesquioxyde de chrome, isomorphe avec le sulfate d'alumine, peut remplacer ce sel dans l'alun de potasse, et fournir un composé salin qui présente à la fois, avec l'alun ordinaire, identité de formes, analogie de composition et propriétés semblables. L'alun de chrome peut s'obtenir facilement en dissolvant 300 grammes de bichromate de potasse dans environ 1 litre d'eau; on ajoute 500 grammes d'acide sulfurique. En faisant agir sur cette liqueur refroidie des corps réducteurs, tels que de l'alcool, du sucre ou de l'acide sulfureux, on voit se déposer au bout de quelques jours de gros cristaux octaédriques d'un rouge violet foncé.

Ce sel se dissout dans l'eau froide et donne une liqueur d'un violet sale. A la température de 80 degrés, la dissolution devient verte, et ne laisse plus, par l'évaporation, qu'une masse incristallisable analogue à celle qu'on obtient en mélangeant du sulfate de potasse et du sulfate vert de chrome.

En récapitulant ce que nous venons de dire du fer, du manganèse, du chrome, nous ferons remarquer, afin de classer dans la mémoire des faits dignes d'intérêt, que le poids de l'équivalent de ces métaux est assez rapproché pour laisser de penser que des déterminations plus précises permettront de les confondre; ils exigent pour se fondre une température très-élevée. Tous trois sont facilement attaquables par les acides étendus.

L'oxygène se comporte avec ces trois métaux de la même manière en conduisant à des résultats remarquables : les protoxydes de fer, de manganèse, de chrome sont des bases puissantes, capables de former des sels bien définis et cristallisés, mais présentant une très-grande instabilité quand ils sont anhydres. Les sesquioxydes sont des bases faibles, qui, par la fixation d'une quantité d'oxygène égale à celle qu'ils contiennent déjà, se transforment en véritables acides capables de saturer les bases et de produire des composés entièrement isomorphes.

Nous avons vu qu'il existait entre certains métaux, comme entre certains métalloïdes, des liens étroits. Aux rapprochements que nous avons présentés comme existant entre les métaux alcalins, d'une part, entre les métaux terreux, d'autre part, nous pouvons ajouter ceux que présentent entre eux les métaux que nous venons d'étudier et qui se séparent naturellement des métaux terreux par l'aluminium. Nous établirons dans la suite de semblables rapports entre plusieurs des métaux que nous allons étudier.

En faisant ressortir ces faits, je ne crois pas trop m'éloigner du but de ces Leçons; grouper les métaux comme nous le faisons ici, c'est rendre compte à priori des résultats auxquels l'expérience conduirait si dans les diverses pratiques de l'art céramique, nous remplacions un métal, un oxyde donnés, par un métal, par un oxyde du même groupe. C'est donner à la pratique une direction utile, une orientation raisonnée.

COBALT ET SELS DE COBALT.

Le cobalt à l'état métallique n'a pas encore d'usage industriel, mais il est employé depuis longtemps à l'état d'oxyde pour la préparation des couleurs bleues dont on fait usage dans la fabrication des poteries.

Il est bien difficile de préciser l'époque à laquelle l'oxyde de

cobalt fut introduit, pour la première fois, dans la pratique de l'art du verrier, dans l'industrie céramique. Les Égyptiens, les Arabes, les Persans, les Chinois, en ont fait emploi, même dans l'enfance de l'art.

Cobalt métallique. — Le cobalt se prépare dans les laboratoires en réduisant l'oxyde de cobalt par du poussier de charbon; le métal est alors carburé; l'oxalate de cobalt décomposé par la chaleur donne du cobalt pur qui se réunit au fond du creuset sous forme d'un culot.

C'est un métal gris clair, semblable à l'argent, quand il est poli; peu malléable, fusible à la température de fusion du fer, d'une densité égale à 8,5, soluble dans les acides: il ne s'altère pas à la température ordinaire sous l'influence de l'air et de l'eau; mais, à la chaleur rouge, il s'oxyde et brûle dans l'oxygène avec une flamme très-vive. En réduisant l'oxyde de cobalt par l'hydrogène, on obtient le cobalt dans un tel état de division, qu'il brûle à l'air.

L'équivalent du cobalt pèse 29,4.

Oxydes de cobalt. — L'oxygène forme plusieurs combinaisons avec le cobalt. Nous étudierons principalement le protoxyde CoO et le sesquioxyde Co^2O^3.

Protoxyde de cobalt. — On le prépare soit en chauffant le cobalt à l'air, soit en traitant par la potasse caustique la dissolution d'un sel de cobalt.

L'oxyde de cobalt, connu depuis longtemps, est de tous les oxydes celui qui donne la couleur bleue la plus belle et la plus solide; appliquable sur toutes les matières céramiques, c'est à lui que les porcelaines tendres et dures, les grès cérames fins et grossiers, les faïences fines et communes, quelques carreaux enfin, empruntent ces riches et brillantes couleurs bleues dont elles sont souvent décorées, quelle que soit du reste la température à laquelle elles ont été cuites. C'est l'un des oxydes peu nombreux dont la couleur persiste à la haute température des fours à porcelaine.

L'oxyde de cobalt sert encore pour la préparation des gris, des noirs, des verts bleuâtres, etc. Nous entrerons dans quelques détails sur un procédé qui, quoique ne donnant pas d'oxyde chimiquement pur, répond cependant d'une manière convenable et suffisante aux besoins de l'industrie, en permettant l'extraction de cet oxyde des minerais qui le contiennent.

Les bleus de Sèvres, qui jouissent d'une si grande réputation, ont tous été faits pendant fort longtemps avec de l'oxyde préparé par ce procédé, que nous croyons utile de faire connaître ici, quoiqu'on trouve dans le commerce de l'oxyde tout formé.

Le minerai de cobalt broyé très-finement est étendu sur un têt de porcelaine recouvert d'un peu de sable pour empêcher l'adhérence après le grillage, puis porté dans le dégourdi des fours à porcelaines dures : par cette opération, qu'on peut regarder comme un véritable grillage, on chasse tout le soufre ainsi que la plus grande partie de l'arsenic; le minerai s'est complétement oxydé, il est fortement aggloméré. On le broie de nouveau aussi finement qu'il est possible, pour le faire dissoudre dans l'acide azotique. On fait dans la dissolution des précipités successifs au moyen de la potasse; on précipite ainsi d'abord l'oxyde et l'arséniate de fer, qui ont une couleur jaunâtre ou blanchâtre. On a la preuve que tout l'oxyde de fer a été précipité, lorsque le précipité change de couleur et prend une teinte rose ou bleue; il ne reste plus dans la dissolution que de l'oxyde de cobalt si le précipité est bleu, et en outre de l'acide arsénique s'il a une teinte rose.

Alors on décante la liqueur pour la dernière fois, puis on en précipite tout l'oxyde de cobalt par un excès de potasse, on le recueille sur une toile, on le lave et on le fait sécher. Ce procédé permet d'obtenir l'oxyde de cobalt pur d'oxydes étrangers, mais il ne le débarrasse pas entièrement de l'arsenic; il y laisse aussi de la silice : on pourrait l'éliminer en commençant par évaporer à siccité la dissolution du minerai dans l'acide azotique; celle-ci ne peut être nuisible, sa présence dans l'oxyde de cobalt ne peut avoir d'autre inconvénient pour l'usage auquel il est destiné que d'ajouter à la silice du silicate.

Le plus grand défaut de cette méthode consiste en ce que les précipités, composés principalement d'oxyde de fer, retiennent une quantité considérable d'oxyde de cobalt qui se trouve perdu; c'est ce que les analyses suivantes, exécutées par M. Marignac, dans le laboratoire de Sèvres, sur quatre précipités obtenus avant d'arriver à l'oxyde pur, mettront hors de doute. J'extrais textuellement du savant ouvrage de M. Brongniart les résultats des diverses expériences dont l'oxyde de cobalt fut l'objet dans l'établissement de Sèvres.

DÉSIGNATION DES ÉLÉMENTS.	PREMIER précipité.	DEUXIÈME précipité.	TROISIÈME précipité.	QUATRIÈME précipité.
Acide arsénique	54,28	54,30	38,43	49,14
Oxyde de cobalt	7,66	20,40	31,63	48,52
Oxyde de fer	22,60	5,52	10,01	0,72
Oxydes de cuivre, plomb, etc.	15,46	19,78	19,93	1,62

Le premier précipité était d'un gris clair, blanchâtre; il se composait principalement d'arséniates de fer et de plomb.

Le deuxième était d'un gris bleu, indiquant la présence de l'oxyde de cobalt, et d'une proportion considérable d'oxyde de cuivre.

Le troisième était gris-jaunâtre; la proportion d'acide arsénique n'était plus assez forte pour neutraliser entièrement l'oxyde de fer. Il renfermait les oxydes de cuivre et de plomb en quantités notables.

Le quatrième précipité, d'un rose pur, se composait presque uniquement d'arséniate de cobalt. Il était du reste peu volumineux. C'est à ce précipité qu'on s'était arrêté; son aspect indiquait qu'il n'y avait plus que du cobalt en dissolution.

L'oxyde de cobalt, ainsi préparé, ne contient plus que de l'arsenic et un peu de silice. Mais les proportions de ces éléments varient, et c'est cette variation de composition qui nécessite quelques tâtonnements quand on fait une couleur avec un oxyde nouvellement préparé. Les compositions suivantes font apprécier ces différences de l'oxyde de cobalt calciné :

	I.	II.	III.
Silice	»	2,75	»
Oxyde de cobalt	66,50	80,15	70,00
Acide arsénique	26,00	17,10	»

Ainsi l'oxyde préparé par ce procédé renferme toujours de l'acide arsénique en quantité variable. Bien que cet acide soit en-
...né par l'oxyde de fer dans les premiers précipités, il en reste
...nt encore une forte proportion dans l'oxyde de cobalt. Le
... de cette méthode est une perte considérable d'oxyde
... toujours dans les premiers dépôts; on peut d'ail-
... en réservant ces précipités pour la fabrication

des noirs, qui doivent contenir à la fois des oxydes de cobalt et de fer.

Ces deux faits sont dus à la même cause, à la trop petite quantité d'oxyde de fer dissous dans la liqueur.

Il en résulte que cette dissolution contient à la fois de l'arséniate de fer et de l'arséniate de cobalt, et que lorsqu'on la neutralise par la potasse, ces deux sels, aussi insolubles l'un que l'autre, se précipitent presque simultanément. Comme cependant l'oxyde de fer est une base plus faible, il tend encore à se précipiter le premier : c'est pourquoi le dernier précipité n'est que de l'arséniate de cobalt presque pur.

On remédie à la fois aux deux inconvénients que nous avons signalés, par conséquent on obtient plus complétement tout l'oxyde de cobalt du minerai, en même temps qu'on l'obtient à un degré de richesse plus uniforme, en commençant par ajouter à la liqueur, avant que d'y faire aucun précipité, une dissolution de fer dans l'eau régale. La quantité de fer qu'il faut ajouter varie avec chaque minerai, mais il est facile d'en déterminer chaque fois la proportion la plus convenable. Il faut, pour cela, après avoir dissous le minerai de cobalt dans l'acide chlorhydrique, y verser peu à peu la dissolution de fer dans l'eau régale; en prenant de temps en temps quelques gouttes de la liqueur dans un verre, puis y versant du carbonate de potasse, on voit si le précipité qui se forme alors prend décidément une teinte jaunâtre, signe de la présence d'un petit excès de fer : on est alors certain d'avoir ajouté la quantité voulue de peroxyde de fer. Le reste de l'opération ne subit aucune modification.

En faisant des précipités successifs par l'addition du carbonate de potasse, on obtient des dépôts d'abord blanchâtres d'arséniate de fer, puis des précipités jaunes d'oxyde de fer; et enfin, quand tout ce dernier oxyde est séparé, l'oxyde de cobalt se précipite exempt d'arsenic. Les premiers dépôts sont de l'arséniate de fer; le dernier contient tout l'oxyde de cobalt à l'état de carbonate. Il est important, dans ce cas, d'ajouter à la dissolution, quand tout le précipité s'est formé, un grand excès d'eau froide, et de ne verser le carbonate de potasse qu'avec beaucoup de précaution. Un excès de ce réactif entraînerait beaucoup de carbonate de cobalt, parce que l'acide carbonique, devenu libre par la réaction,

fait passer la potasse à l'état de bicarbonate, et que ce sel exerce une action dissolvante assez prononcée sur le carbonate de cobalt. L'addition de l'eau froide détermine la précipitation complète de tout le carbonate de cobalt.

Nous préférons le carbonate de potasse à la potasse caustique; car, lorsqu'on chauffe l'oxyde de cobalt, pour le priver de toute l'eau qu'il contient, il absorbe une certaine quantité d'oxygène et se transforme en un mélange variable de protoxyde et de peroxyde. Dans deux préparations consécutives, on a donc rarement un oxyde doué de la même valeur colorante.

On n'a pas cet inconvénient à craindre avec le carbonate de cobalt, qui, séché convenablement, se présente avec la même composition. Lavé, séché à une température d'environ 50 degrés, il perd son eau seule, et offre alors la même composition, si l'on a eu le soin, comme nous l'avons recommandé, d'ajouter de l'oxyde de fer dissous dans l'eau régale pour s'emparer de la totalité de l'acide arsénique.

Dans tous les cas, la préparation de l'oxyde de cobalt est longue, et peu de personnes achètent, surtout aujourd'hui, pour le traiter, le minerai brut. Le commerce fournit l'oxyde pur en quantité suffisante pour satisfaire aux besoins de tous les consommateurs.

Les oxydes de cobalt que l'industrie prépare sont tantôt à l'état de carbonate, tantôt à l'état d'arséniate; quelques-uns sont de véritables verres plus ou moins siliceux, colorés par le protoxyde de cobalt. Les premiers se dissolvent facilement dans l'acide azotique, avec ou sans effervescence; les autres sont difficilement attaquables par les acides. Voici, d'après M. Malaguti, l'analyse d'un oxyde de chacune de ces variétés :

Protoxyde de cobalt	58,42	59,00
Silice	12,23	19 42
Eau	11,94	0,00
Acide carbonique et oxygène	11,00	0,00
Acide arsénique, chaux, magnésie.	3,14	1,00
Peroxyde de fer	2,04	0,00
Sels solubles dans l'eau	1,23	0,00
Alumine	traces	10,00
Soude	»	10,06
Peroxyde de cuivre	»	0,52

Ce dernier oxyde est dissous dans un fondant; sa couleur est rosée; il est fusible, et, vu sous le microscope, il présente l'aspect d'une matière vitrifiée.

Le premier de ces oxydes offre quelque ressemblance avec ceux des oxydes dont nous avons donné la composition, et qu'on aurait préparés par la méthode autrefois employée pour obtenir les oxydes destinés au service de la manufacture de Sèvres.

Le commerce fournit un oxyde de cobalt arséniaté, se préparant au moyen des méthodes que je viens d'indiquer, et qui est connu sous le nom de *cobalt allemand*, *cobalt de Cologne*, provenant de minerais d'une richesse très-variable en oxyde de cobalt, et comprise entre 18 et 37 pour 100. La valeur de ces produits a subi dernièrement une baisse considérable.

Il parvient encore en France, depuis quelques années, un oxyde de cobalt dont l'emploi présente de très-grands avantages en raison du bas prix auquel on le livre. Cet oxyde, qui ne contient comme matière étrangère qu'un peu de silice, est très-colorant, et peut entrer immédiatement dans la préparation d'un grand nombre de couleurs. Pour les bleus de moufle cependant, il faut le transformer en carbonate, ce qui s'opère avec la plus grande facilité en le faisant dissoudre dans l'acide chlorhydrique bouillant et le précipitant par le carbonate de soude, comme il est dit plus haut.

L'oxyde de cobalt brut, tel que le livrent MM. Evans et Askin de Birmingham, est un produit accidentel de la préparation du nickel. Voici la méthode employée très en grand pour effectuer la séparation de ces deux métaux. Je pense que ces détails auront ici leur utilité.

Le minerai traité provient de Hongrie; il consiste principalement en sulfarséniures métalliques, et renferme habituellement 6 pour 100 de nickel et 3 pour 100 de cobalt. Cependant ces proportions sont assez variables.

On mélange, avec une petite quantité de carbonate de chaux et de spath fluor, ce minerai finement broyé pour chauffer le tout au rouge blanc dans un four à réverbère; la matière fond à cette température élevée; on obtient une masse fluide d'apparence métallique ainsi qu'une scorie qui surnage et qu'on enlève à l'aide d'un ringard. On fait sortir la masse fluide par une ouverture pratiquée dans le fourneau, on l'arrose pour la concasser avec facilité, puis

on la brise en morceaux. L'expérience a prouvé que si la scorie est de couleur mate, elle contient du fer; si, au contraire, sa surface est noire et brillante, elle n'en renferme pas. La masse métallique est broyée en poudre très-fine que l'on calcine ensuite au rouge vif dans un four, en graduant la chaleur pour éviter la fusion, et brassant continuellement. Il se volatilise une grande quantité d'acide arsénieux. L'air a libre accès dans la masse; elle s'oxyde et diminue de poids. La calcination, qui dure douze heures environ, est continuée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumée blanche. Le résidu de la calcination est traité par l'acide chlorhydrique, qui le dissout presque entièrement; la liqueur est étendue d'eau, puis on y ajoute un lait de chaux et de l'hypochlorite de chaux : il se forme un précipité de fer et d'arsenic que l'on rejette après l'avoir lavé. L'hypochlorite de chaux peroxyde le fer et facilite sa précipitation par la chaux.

On fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique lavé, produit à l'aide du sulfure de fer et de l'acide sulfurique étendu; on fait ainsi affluer le gaz dans la solution jusqu'à ce qu'elle en soit saturée. On arrête le courant gazeux lorsqu'en ajoutant de l'ammoniaque liquide à de petites quantités de la liqueur filtrée, il se forme un précipité noir; s'il n'y avait pas un excès d'acide sulfhydrique, le précipité produit par l'ammoniaque serait vert. Le gaz sulfhydrique détermine dans la liqueur la formation d'un précipité; on lave celui-ci, et comme il est un peu soluble, on fait passer de nouveau le courant de gaz sulfhydrique dans les eaux de lavage; le précipité est rejeté. On précipite ensuite le cobalt à l'aide d'une solution d'hypochlorite de chaux; le précipité, lavé, séché, puis calciné au rouge, est considéré comme sesquioxyde de cobalt. On en livre une partie au commerce sous cette forme; une autre partie est chauffée au rouge blanc : l'oxyde ainsi traité perd de son poids tout en augmentant de densité, et on le vend comme protoxyde de cobalt.

La liqueur débarrassée de cobalt est traitée par un lait de chaux; de cette manière on précipite le nickel à l'état d'hydrate. Cet hydrate est lavé, séché et calciné au rouge; mêlé ensuite avec du charbon, on le réduit à l'état de nickel en grumeaux par l'action d'une forte chaleur.

Ce nickel sert à fabriquer l'argentan; quant à l'oxyde de cobalt,

il est presque entièrement consommé par les fabriques de faïence du Staffordshire.

L'oxyde de cobalt obtenu par cette méthode est d'une pureté remarquable; il ne contient pas de nickel, mais seulement un peu d'oxyde de fer et de manganèse. L'usage de cet oxyde s'est introduit dans la manufacture de Sèvres, qui le préfère à tous les autres cobalts; il ne coûte que 45 francs le kilogramme, prix extrêmement bas si l'on considère sa pureté.

Le nickel métallique est vendu 35 francs le kilogramme.

Sesquioxyde de cobalt. — Ce composé s'obtient à l'état d'hydrate en faisant réagir l'hypochlorite de potasse sur l'hydrate de protoxyde de cobalt récemment précipité. On le prépare encore en faisant passer un courant de chlore à travers de l'hydrate de protoxyde de cobalt en suspension dans l'eau. Il se forme du protochlorure de cobalt et du sesquioxyde de cobalt en raison de la formule



$$3(CoO) + Cl = Co^2O^3 + ClCo.$$

Chlorure de cobalt. — Ce composé se prépare en faisant bouillir du cobalt métallique ou de l'oxyde de cobalt avec de l'acide chlorhydrique concentré. La dissolution rouge cristallise en cristaux grenats qui deviennent bleus quand on les chauffe. La dissolution étendue d'eau prend une belle teinte rose.

Ce sel se forme pendant l'analyse de toutes les matières siliceuses cobaltifères, lorsqu'on reprend par l'acide chlorhydrique le produit de la fusion de la matière insoluble avec le carbonate de soude.

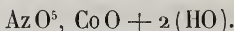
Silicate de cobalt. — La principale application de l'oxyde de cobalt est la fabrication des silicates : le commerce présente à la consommation, sous le nom de *smalt*, un silicate tout formé qu'on prépare de la manière suivante : on commence par griller l'arséniosulfure de cobalt, comme nous l'avons dit plus haut, pour éloigner par volatilisation la majeure partie du soufre et de l'arsenic. Le résidu provenant de ce grillage est mêlé d'une manière intime avec du carbonate de soude et du sable blanc, puis fondu. Il se dépose au fond du creuset un composé d'apparence métallique formé d'arséniure de fer et de nickel, qui porte le nom de *speiss*. La scorie qui surnage le speiss est un verre bleu qu'on bocarde et qu'on écrase entre deux meules; on sépare par lévi-

gation les parties les plus ténues, qu'on livre directement au commerce. Ce produit est employé dans la peinture sur verre, sur porcelaine et pour l'azurage du papier. Il supporte, sans s'altérer, une température très-élevée.

Aluminate de cobalt. — Lorsqu'on verse une dissolution de phosphate de soude dans une dissolution d'un sel de cobalt, on obtient un précipité de phosphate de cobalt. Mêlons ce phosphate à l'état gélatineux avec un volume huit fois plus considérable d'alumine en gelée, et calcinons le tout dans un courant d'air très-vif à la température rouge-cerise; nous obtiendrons une matière d'un très-beau bleu : elle est connue dans le commerce sous le nom de *bleu Thenard*, et très-recherchée dans la peinture à l'huile.

On prépare, pour la peinture sur porcelaine et sur verre, un oxyde bleu très-estimé et d'un ton équivalent à celui de l'outremer naturel, en broyant ensemble sur une glace et calcinant au rouge blanc un mélange de 3 parties d'hydrate d'alumine et de 1 d'oxyde de cobalt, ou bien encore en dissolvant dans l'acide azotique le même mélange, évaporant à sec et chauffant dans un creuset de terre jusqu'à complète décomposition des azotates formés.

Azotate de cobalt. — On obtient ce sel en dissolvant l'oxyde de cobalt ou son carbonate dans l'acide azotique. Par l'évaporation il se dépose des cristaux rouges qui correspondent à la formule



$$AzO^5, CoO + 2(HO).$$

Sulfate de cobalt. — Le sulfate de cobalt s'obtient en dissolvant l'oxyde de cobalt dans l'acide sulfurique. A la température ordinaire, il cristallise avec 7 équivalents d'eau, mais à la température de 30 degrés il ne contient plus que 6 équivalents. Les deux sels précédents traités par le carbonate de potasse donnent un sel rose qui est le carbonate de cobalt.

NICKEL ET SELS DE NICKEL.

Le nickel a reçu des emplois variés à l'état métallique; à l'état d'oxyde, on en fait usage dans la préparation de quelques couleurs. Les oxydes de cobalt qui n'en sont pas dépouillés complétement donnent lieu, dans la préparation des bleus de grands feux, à des accidents qu'il faut pouvoir éviter. En effet, on a remarqué que l'oxyde de nickel entrait en vapeurs à la température de la

cuisson de la pâte, et qu'il communiquait, même assez loin de l'endroit sur lequel on avait appliqué, des colorations grisâtres.

Nickel métallique. — Le nickel se prépare par les mêmes procédés que ceux que nous avons indiqués au sujet de l'extraction du cobalt métallique.

A l'état de pureté, c'est un métal blanc, inaltérable à l'air, malléable, ductile, pouvant se laminer et s'étirer en fils. Le métal forgé a pour densité 8,8; il est aussi magnétique que le fer, mais il perd cette propriété dès qu'on chauffe à 350 degrés. Au rouge, le nickel brûle dans l'oxygène. Il se dissout avec dégagement d'hydrogène dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus.

L'équivalent du nickel pèse 29,4.

Oxyde de nickel. — On connaît deux combinaisons de l'oxygène avec le nickel : un protoxyde et un sesquioxyde.

Protoxyde de nickel. — Le protoxyde de nickel s'obtient en précipitant une dissolution de nickel par la potasse caustique ; à l'état d'hydrate, il présente une coloration vert-pomme; anhydre, il est gris cendré.

Sesquioxyde de nickel. — Cet oxyde se prépare exactement comme le sesquioxyde de cobalt; il forme une poudre noire qui se dissout dans l'acide sulfurique avec dégagement d'oxygène, et dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. Il appartient, comme le sesquioxyde de cobalt, à la classe des oxydes singuliers.

Nous terminerons ce que nous avons à dire au sujet du nickel en faisant ressortir l'analogie qu'il présente avec le cobalt. Ces métaux ont en effet le même poids atomique ; ils s'accompagnent presque toujours l'un et l'autre dans leurs minerais. Leur protoxyde, insoluble dans la potasse, se dissout dans l'ammoniaque; ils forment des sels dont la composition se correspond d'une manière remarquable : ils doivent être étudiés avant le zinc, avec lequel offrent plusieurs points de ressemblance et que nous allons examiner.

ZINC ET SELS DE ZINC.

L'emploi du zinc comme métal est général. Nous l'employons pour doubler les cuves, les seaux, etc. Les propriétés de ce métal le rendent utile aux arts industriels. C'est surtout à l'état d'oxyde de zinc que nous aurons occasion d'en faire usage, et d'apprécier

des propriétés qui ne pouvaient être prévues à priori et que l'expérience a mises en lumière.

Quoique l'oxyde de zinc soit incolore par lui-même, quoiqu'il ne puisse communiquer aux fondants aucune coloration particulière, la pratique lui a trouvé cependant une action si avantageuse sur la nuance de la plupart des matières minérales colorantes, qu'elle en a rendu l'emploi presque général pour la peinture sur porcelaine, et ce serait une amélioration réelle que de l'introduire dans la préparation même des couleurs pour la décoration des faïences. Les essais que nous avons tentés dans ce but ont confirmé nos prévisions.

L'oxyde de zinc entre dans la composition chimique des verts, des jaunes, des bruns et des bleus. En combinaison avec le cobalt, il donne des bleus azurés; en combinaison avec l'oxyde de fer, il conserve à cet oxyde la coloration précieuse qu'il présente à l'état d'hydrate.

On a cru pouvoir attribuer à l'oxyde de zinc lui-même certaines anomalies qui se présentent souvent dans son emploi. Nous verrons que tout s'explique par un jeu d'affinité, et les accidents disparaissent si l'on sait réunir les conditions dans lesquelles les combinaisons sont possibles. On ne saurait attribuer à la présence de quelques substances étrangères les défauts que présentent certains oxydes; le zinc du commerce est généralement assez pur : il ne renferme que quelques traces de fer. Au reste, les analyses que j'ai faites n'indiquent que des différences insignifiantes dans la composition des oxydes de zinc dont les qualités paraissaient extrêmement différentes.

Zinc métallique. — Le zinc pur est un métal bleuâtre, à cassure cristalline. Cassant à la température ordinaire, il devient, vers 200 degrés, assez friable pour pouvoir être réduit en poudre par le choc des pilons; il est malléable vers 100 ou 150 degrés, ce qui permet de le travailler avec la plus grande facilité.

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec beaucoup d'éclat en répandant des fumées blanches qui, se déposant au sein de la flamme, arrivent à l'incandescence; fusible à la chaleur de 450 à 500 degrés, il se volatilise à la chaleur blanche.

Le poids de l'équivalent du zinc est égal à 33; sa densité varie de 6,7 à 7,21; le laminage accroît sa pesanteur spécifique.

Le zinc décompose la vapeur d'eau au-dessus de 100 degrés; les acides l'attaquent et le dissolvent facilement avec dégagement d'hydrogène. Les hydrates de potasse et de soude l'attaquent aussi; on constate un dégagement d'hydrogène : il se forme du zincate de potasse ou de soude.

Le zinc du commerce n'est pas chimiquement pur; il contient de petites proportions de fer, de plomb, d'arsenic, etc. On le purifie au moyen de distillations successives.

Pour obtenir du zinc bien dépouillé de plomb, il faut opérer la réduction de l'oxyde de zinc pur au moyen du charbon. A cet effet, on calcine dans un creuset luté un mélange d'oxyde de zinc et de sucre; on distille, et par la condensation des vapeurs, on a du zinc parfaitement pur et qui possède les propriétés que nous venons de décrire.

Quoique le zinc soit un métal très-oxydable, il résiste à l'exposition à l'air humide, parce que la couche même d'oxyde qui se dépose à sa surface forme une sorte de vernis qui préserve de l'oxydation le reste du métal.

Oxyde de zinc. — L'oxygène ne forme avec le zinc qu'une seule combinaison ZnO. On la connaît soit anhydre, soit hydratée.

Oxyde de zinc anhydre. — L'oxyde anhydre s'obtient en brûlant le métal au contact de l'air; il s'enflamme en produisant une fumée blanche qui reste en partie adhérente au creuset, ou qui s'échappe dans l'air à l'état floconneux. Cette fumée blanche, que les anciens chimistes appelaient *pompholix*, se trouve dans le commerce sous le nom de *fleurs de zinc* ou de *blanc de zinc*. L'oxyde adhérent au creuset est traité par l'eau pour enlever, par lévigation, les parties de métal échappées à l'oxydation. On obtient encore le même oxyde, mais plus pur, en décomposant par la chaleur l'azotate ou l'hydrocarbonate de zinc.

Hydrate d'oxyde de zinc. — L'oxyde de zinc hydraté se précipite lorsqu'on traite un sel de zinc en dissolution par une proportion convenable de potasse caustique. L'oxyde ainsi préparé retient toujours une petite quantité de potasse, que les lavages ne peuvent lui enlever.

L'oxyde de zinc pur est parfaitement blanc; il devient jaune quand on le chauffe, mais il reprend sa couleur primitive quand il se refroidit. Il est soluble dans la potasse caustique; la disso-

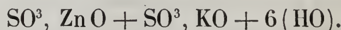
lution évaporée laisse un résidu qui est hygrométrique. La soude et l'ammoniaque se comportent de même.

Chlorures de zinc. — Le zinc se dissout rapidement dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène.

Si, lorsque la dissolution du métal est complète, on soumet la liqueur à l'évaporation, on obtient une substance fusible présentant la consistance du beurre, ce qui a fait donner à ce produit le nom de *beurre de zinc*. Si l'évaporation n'est pas poussée trop loin, ce composé cristallise. L'eau et l'alcool le dissolvent; l'alcool perd à chaud une partie de son eau de composition, et se transforme en éther. Le chlorure de zinc Zn Cl fond à 250 degrés. Il ne donne aucune vapeur, même à 400 degrés. Il sert ainsi comme bain, pouvant donner des températures élevées et fixes.

Sulfate de zinc. — Lorsqu'on grille le sulfure de zinc naturel, qu'on nomme *blende*, il se forme du sulfate de zinc si la température n'a pas été trop élevée. On reprend par l'eau pour faire cristalliser. On fait fondre les cristaux dans leurs eaux de cristallisation, puis on coule dans des moules qui donnent au produit la forme de briques carrées. On donne au sulfate de zinc, dans le commerce, le nom de *vitriol blanc*.

On prépare ce sel dans les laboratoires en traitant le zinc métallique par l'acide sulfurique étendu d'eau. Le sulfate, qui, dans ce cas, est souillé d'un peu de fer, est purifié par le carbonate de zinc, qui précipite le peroxyde de fer après qu'on a saturé la liqueur par du chlore gazeux. On concentre, et par l'évaporation on obtient des cristaux très-purs. Ces cristaux sont prismatiques, incolores; cristallisés à froid, ils retiennent 7 équivalents d'eau : 6 se dégagent lorsqu'on les expose à la température de 100 degrés. Ce sel forme avec le sulfate de potasse un sulfate double qui a pour formule



$$SO^3, ZnO + SO^3, KO + 6(HO).$$

Carbonate et hydrocarbonate de zinc. — La nature offre le carbonate de zinc tout formé; c'est la calamine, le minerai de zinc qui fournit la plus grande partie du zinc que le commerce consomme. Il est anhydre. Lorsqu'on traite par un carbonate alcalin un sel de zinc soluble, on obtient un carbonate de zinc hydraté blanc, floconneux, qu'on prépare en grand dans les laboratoires qui s'occupent de couleurs vitrifiables.

Lorsqu'on opère sur des mélanges de sels de protoxyde de cobalt, de nickel, de fer et de zinc, ou sur deux seulement de ces sels, on obtient des précipités dans lesquels ces oxydes sont intimement combinés, et qui sont d'un très-bon usage pour préparer certains tons bruns ou ocreux. Voici comment on opère pour le carbonate pur; à défaut de zinc distillé, nous prenons du zinc du commerce en saumons, nous le faisons dissoudre dans l'acide azotique ou dans l'acide chlorhydrique : le dernier est préférable. L'arsenic se dégage à l'état d'hydrogène arséniqué; le manganèse et le fer se dissolvent avec le zinc; le plomb et le cuivre restent à l'état d'une poudre insoluble. Supposons qu'on ait fait usage d'acide azotique et que la réaction soit terminée; on ajoute une grande quantité d'eau, et l'on verse goutte à goutte en agitant sans cesse une dissolution étendue de carbonate de soude : il se forme un premier précipité qui contient tout le fer, et que l'on rejette. Quand on a rejeté ce premier dépôt, on ajoute de nouveau, en observant les mêmes précautions, une nouvelle quantité de carbonate de soude, jusqu'à ce qu'une dernière addition de ce réactif ne fasse plus naître de précipité; on laisse le carbonate se dessécher lentement à une température qui ne dépasse pas 100 degrés centigrades.

Cette préparation est dispendieuse à cause de l'emploi de l'acide azotique; l'acide sulfurique pourrait également être employé, et, comme il coûte moins cher, il y aurait économie. Si les essais faits jusqu'à présent n'ont pas donné des résultats entièrement satisfaisants, cela tient à ce que l'hydrogène qui se dégage pendant l'attaque ramène le fer à l'état de protoxyde, de sorte que, par le traitement à l'aide du carbonate alcalin, le fer ne se précipite plus le premier, mais le dernier; il faut donc, une fois la dissolution opérée, faire repasser le fer à l'état de peroxyde, ce qui est facile, soit en la chauffant avec un peu d'acide azotique, soit en y faisant passer un courant de chlore : on opère ensuite comme si l'on avait fait une dissolution dans l'acide azotique.

Quel que soit du reste le mode de préparation dont on fasse usage, il est nécessaire de ne verser la dissolution de carbonate de soude dans la dissolution acide de zinc qu'après avoir étendu cette dernière de la plus grande quantité d'eau possible.

Le carbonate de zinc, dans sa combinaison avec d'autres carbonates, est une base précieuse pour certaines couleurs vitrifiables.

On fait de bonnes combinaisons de fer et d'oxyde de zinc en traitant les chlorures de fer et de zinc par le carbonate de soude, et lavant à grande eau, en présence du contact de l'air, tant que le protoxyde de fer n'est pas transformé complétement en sesquioxyde de fer. Lorsque la coloration brune du mélange trahit la fin de la réaction, on décante pour faire sécher; une addition, en des proportions que nous indiquerons plus loin, d'oxyde de cobalt ou d'oxyde de nickel, fournit d'excellents oxydes bruns. On fait les dissolutions des chlorures de fer et de zinc en traitant les métaux du commerce par l'acide chlorhydrique.



NEUVIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

Étain; oxydes d'étain; chlorures d'étain. — Antimoine; oxydes d'antimoine; chlorure d'antimoine; sulfure d'antimoine; sels d'antimoine; sulfates d'antimoine. — Bismuth; oxydes de bismuth; sulfures, chlorures de bismuth; azotate de bismuth. — Uranium; oxydes d'uranium; sels verts d'urane; sels jaunes d'urane. — Plomb; oxyde de plomb; sulfure de plomb; chlorure de plomb; sels de plomb; sulfate, azotate, chromate, phosphate, borate, carbonate de plomb. — Cuivre, oxyde de cuivre; sulfure de cuivre; chlorure de cuivre; sels de cuivre; sulfate, azotate, carbonate, hydrocarbonate, silicates de cuivre.

SUITE DES MÉTAUX.

ÉTAIN ET SELS D'ÉTAIN.

On fait un grand usage de l'étain dans les fabriques de faïences; on l'achète à l'état métallique pour le transformer en oxyde d'étain qui, mis en suspension dans les glaçures, leur communique l'opacité nécessaire pour masquer le ton sale de la pâte. Les faïences communes en consomment ainsi des quantités considérables. Des perfectionnements, à la veille de prendre date dans l'industrie, permettront de remplacer cet oxyde par un engobe blanc appliqué directement sur la pâte et sous la glaçure.

Étain métallique. — Le commerce le fournit à l'état de pureté presque absolue; cependant il contient toujours du cuivre et du plomb. Pour l'avoir chimiquement pur, on le traite par l'acide azotique. L'étain se transforme en acide stannique insoluble, tandis que les métaux étrangers se dissolvent à l'état d'azotates. On lave avec l'acide chlorhydrique, qui dissout les dernières traces des métaux étrangers, puis avec de l'eau pure, qui s'empare de l'acide en excès; la calcination de l'acide stannique avec le flux noir, dans un creuset brasqué, révivifie l'étain métallique et pur.

Sous cette forme, l'étain est un métal d'un blanc argentin, très-

malléable, qu'on peut réduire par le battage en feuilles très-minces; il se lamine aisément; il possède une odeur particulière et nauséabonde. Lorsqu'il est fondu et coulé sous forme de baguettes, et qu'on le ploie, il fait entendre un cri particulier qu'on nomme *cri de l'étain*, et qui paraît provenir du frottement mutuel des cristaux qui constituent la masse. L'étain est fusible à 228 degrés; à la chaleur blanche, il est légèrement volatil; il cristallise en affectant la forme de feuilles de fougères: on peut faire apparaître ces cristaux, sur une surface lisse d'étain fondu, en l'attaquant par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique.

L'air est sans action sur l'étain à la température ordinaire; mais, à la chaleur blanche, ce métal brûle dans l'atmosphère avec une flamme blanche en produisant de l'acide stannique.

Les acides sulfurique et chlorhydrique l'attaquent en dégageant de l'hydrogène; l'acide sulfurique chaud et concentré l'attaque vivement avec dégagement d'acide sulfureux; il se forme du sulfate d'étain.

L'acide azotique concentré forme de l'acide stannique; il se dégage des vapeurs rutilantes provenant de l'action de l'air sur le bioxyde d'azote. L'acide étendu ne produit pas de dégagement de gaz; il se forme de l'ammoniaque, qui se combine avec l'acide en excès pour constituer de l'azotate d'ammoniaque.

Les alcalis transforment l'étain, à la chaleur de l'ébullition, en stannates alcalins; il se dégage de l'hydrogène.

L'équivalent de l'étain pèse 58,8.

Oxydes d'étain. — L'étain forme avec l'oxygène deux combinaisons, un protoxyde SnO et un bioxyde SnO^2. Ce dernier neutralise les bases, c'est un véritable acide.

Protoxyde d'étain. — D'après M. Fremy, l'oxyde d'étain peut présenter trois colorations bien distinctes, noir, brun et rouge.

L'oxyde d'étain noir se prépare en faisant bouillir du protoxyde d'étain avec une dissolution étendue de potasse; il se précipite sous forme de cristaux noirs de protoxyde d'étain anhydres. A la température de 200 degrés, cet oxyde décrépite et augmente de volume en se transformant en lamelles brunes.

On obtient encore ce même oxyde brunâtre quand on fait bouillir avec de l'ammoniaque de l'oxyde d'étain hydraté.

Mais si l'on fait bouillir pendant quelques secondes le précipité

qu'on obtient en traitant le protochlorure d'étain par un excès d'ammoniaque, on a de l'oxyde qui, desséché lentement en présence du sel ammoniac produit, est rouge comme le minium.

Bioxyde d'étain. — L'oxyde d'étain est connu depuis longtemps pour donner aux émaux transparents une grande opacité; c'est donc de cet oxyde qu'on a dû naturellement faire usage pour obtenir les blancs tant sur faïence que sur porcelaine. On s'en est aussi servi pour donner aux autres couleurs vitrifiables une certaine opacité; il fait partie, en quelque sorte, du fondant qui le maintient en suspension.

L'oxyde d'étain peut se préparer à l'état de pureté par plusieurs procédés. La pratique n'en a choisi qu'un seul, dont elle ne s'écarte jamais, pour préparer l'oxyde convenable à l'art qui nous occupe. On amène toujours l'étain à l'état de calcine, c'est-à-dire mêlé intimement avec l'oxyde de plomb. On opère de même, quelles que soient les proportions respectives de l'étain et du plomb.

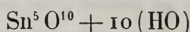
On met dans un têt à rotir, porté au rouge, la quantité de plomb métallique qu'on veut oxyder, et, quand il est bien fondu, on y jette, fragment par fragment, l'étain qu'on a pesé et qui doit faire partie de la calcine. Le mélange, agité sans cesse, s'oxyde et se transforme en une masse pulvérulente ou spongieuse d'une couleur jaune sale; c'est un mélange de litharge et d'oxyde d'étain, dans les proportions qu'il est facile de déterminer en dosant le plomb et l'étain métallique avant de les calciner.

Au lieu de préparer ainsi l'oxyde d'étain, plusieurs praticiens recommandent de se servir des émaux blancs qu'on trouve dans le commerce, et qu'il ne s'agit plus que de rendre fusibles en les faisant fondre avec du plomb et des alcalis. Ces émaux doivent bien leur opacité à l'oxyde d'étain qui y est déjà à l'état convenable; mais, comme ils varient de composition et qu'ils offrent souvent de très-grandes différences sous le rapport de leur fusibilité, ce n'est que par des tâtonnements longs et pénibles qu'on arrive à faire, par ce procédé, une belle et bonne couleur. Il nous semble préférable de faire ces émaux soi-même, avec des proportions constantes d'oxyde d'étain, d'oxyde de plomb, de silice et d'alcalis. Dans l'industrie des faïences, on peut faire la calcination dans une espèce de four de réverbère, ainsi que nous le dirons plus loin.

A l'état libre, le bioxyde d'étain se présente sous deux formes

différentes dont les propriétés sont distinctes, bien que leur composition soit identique. La première, à laquelle on donne le nom d'*acide métastannique*, s'obtient par la réaction de l'acide azotique sur l'étain; l'autre, qu'on désigne sous le nom d'*acide stannique*, s'obtient en décomposant le bichlorure d'étain par le carbonate de potasse.

1°. L'acide métastannique se prépare lorsqu'on verse de l'acide azotique sur l'étain en grenailles. Nous avons indiqué la préparation de ce corps : c'est une poudre insoluble dans l'acide, blanche et pesante; il est hydraté. La formule



$$Sn^5O^{10} + 10(HO)$$

représente sa composition; à 100 degrés, il abandonne 5 équivalents d'eau.

Dissous dans la potasse ou la soude, il forme un sel qui, traité par un acide, précipite de l'acide métastannique gélatineux doué de propriétés différentes de celles de l'acide avant la dissolution. Il est, en effet, soluble dans l'ammoniaque, tandis que celui qui provient directement de l'action de l'acide azotique sur l'étain ne s'y dissout pas. L'acide soluble dans l'ammoniaque cesse de l'être après dessiccation complète, même à la température ordinaire; une ébullition prolongée avec l'eau pure produit la même modification. L'acide métastannique, traité par l'acide sulfurique concentré, s'y dissout en donnant une combinaison soluble dans l'eau, mais de laquelle l'ébullition précipite encore de l'acide métastannique.

Les métastannates alcalins s'obtiennent en traitant directement l'acide par la base. Ces sels sont solubles dans l'eau; ils affectent l'état gélatineux : l'alcool les précipite de leur dissolution aqueuse. Quand on les chauffe, ils se décomposent; l'eau dissout alors la matière alcaline, et l'acide métastannique pur reste comme résidu. L'acide métastannique se combine avec le protochlorure d'étain pour former un dépôt jaune de métastannate de protoxyde d'étain : ce précipité devient d'un brun noirâtre quand on le chauffe à 140 degrés dans un courant d'acide carbonique.

2°. L'acide stannique se prépare en traitant le bichlorure d'étain par le carbonate de chaux; le précipité qui se forme est promptement lavé sur un filtre, puis séché.

L'acide stannique est soluble dans l'acide chlorhydrique et régénère du bichlorure d'étain ; cette propriété le distingue de l'acide métastannique : soluble dans l'acide sulfurique concentré, il est précipité par l'ébullition. L'acide stannique hydraté se transforme, par la dessiccation dans le vide ou à la température de 140 degrés, en acide métastannique, insoluble dans l'acide chlorhydrique : dissous dans un alcali, précipité par un acide, il devient soluble dans l'ammoniaque, mais redevient insoluble quand on le fait bouillir. Les composés formés par l'acide stannique et les alcalis caustiques cristallisent assez facilement.

Le stannate de potasse se prépare en calcinant le métastannate avec un excès d'alcali. La masse reprise par l'eau laisse déposer de beaux cristaux de stannate de potasse. On peut encore le préparer en traitant par la potasse en excès l'acide stannique précipité du bichlorure d'étain par le carbonate de chaux.

Desséché dans le vide, à la température ordinaire, l'acide stannique retient un équivalent d'eau que les bases remplacent dans les stannates. Nous terminerons en faisant remarquer que les acides stannique et métastannique ont la même composition sous le rapport de l'oxygène et de l'étain, mais qu'ils ont des capacités de saturation très-différentes. Le premier sature quatre fois plus de base que le second.

CHLORURE D'ÉTAIN. — Le chlore forme avec l'étain deux combinaisons qui correspondent aux deux oxydes : un protochlorure $Cl\,Sn$ et un bichlorure $Cl^2\,Sn$.

Protochlorure. — Le protochlorure d'étain s'obtient en dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique concentré. On évapore à sec pour faire cristalliser ; les cristaux qui se séparent sont hydratés ; ils renferment 2 équivalents d'eau. La chaleur altère ces cristaux ; il distille un mélange d'acide chlorhydrique et d'eau ; il reste un composé de chlorure et d'oxyde d'étain. Sous l'influence d'une température plus élevée, cette combinaison se détruit à son tour ; il distille du protochlorure d'étain ; le protoxyde d'étain reste comme résidu. L'action de l'eau sur le protochlorure d'étain est remarquable : traité par une petite quantité de ce liquide, il se dissout ; mais avec un excès d'eau, la liqueur se trouble, et le dépôt qui se forme est un oxychlorure d'étain



$$Sn\,Cl + Sn\,O.$$

La propriété caractéristique du protochlorure d'étain est un pouvoir réducteur considérable ; il ramène à l'état de protoxyde les peroxydes métalliques ; il ramène même à l'état métallique les sels de mercure et d'argent. C'est en vertu de cette propriété que les sels d'étain sont employés dans la préparation du précipité pourpre de Cassius. Nous reviendrons plus loin sur ce corps singulier qui joue, dans la peinture sur porcelaine et sur émail, un rôle important.

Bichlorure d'étain. — On obtient le bichlorure d'étain par l'action directe du chlore sur l'étain. A cet effet, on introduit de l'étain en grenaille dans une cornue tubulée dont le col s'engage dans un récipient qu'on entoure de glace, et l'on fait arriver par la tubulure un courant de chlore sec ; l'étain brûle et se transforme en un gaz qui se condense en un liquide jaunâtre : pour le débarrasser de l'excès de chlore qu'il renferme, on le distille sur de la limaille d'étain.

Si l'on distille cinq parties de bichlorure de mercure et une partie de limaille d'étain, on obtient la *liqueur fumante de Libavius,* qui n'est autre chose que le bichlorure d'étain.

Le bichlorure d'étain préparé par ces méthodes est un liquide incolore très-fluide, bouillant à 120 degrés et très-avide d'eau. La densité de sa vapeur est égale à 9. Projeté goutte à goutte dans l'eau, il fait entendre un bruit analogue à celui d'un fer rouge qu'on y plonge ; il cristallise alors en retenant 5 équivalents d'eau. On le prépare directement à l'état hydraté, en traitant soit l'étain par l'eau régale, soit le protochlorure d'étain par le chlore gazeux. Soumis à l'action de la chaleur, il se transforme en acides chlorhydrique et métastannique.

Chromate de protoxyde d'étain. — D'après Berzelius, il se précipite sous forme de flocons volumineux d'un jaune brunâtre, quand on traite une dissolution de chromate neutre de potasse par le protochlorure d'étain. Lorsqu'on verse, au contraire, le chromate de potasse dans une dissolution de protochlorure d'étain, l'acide chromique est réduit et l'on obtient un précipité vert.

Le chromate de protoxyde d'étain devient violet par la calcination ; il résiste à l'action de la chaleur : il paraîtrait être la base du composé qu'on connaît dans la décoration des faïences anglaises sous le nom de *pinck colour.*

Borate de protoxyde d'étain. — C'est une poudre blanche insoluble qui se précipite quelquefois en petits grains cristallins; elle fond difficilement en un verre opaque.

ANTIMOINE ET SELS D'ANTIMOINE.

On se sert pour la fonte des caractères d'imprimerie d'un alliage qui contient de l'antimoine en proportion considérable. Ce même métal joue dans la vitrification un rôle important, car il est la base de tous les jaunes opaques que les faïences et les porcelaines présentent comme décorations. Nous donnons donc ici les propriétés de ce métal.

Antimoine métallique. — L'antimoine du commerce n'est jamais pur; il est communément souillé par du plomb, du fer, de l'arsenic et du soufre. Pour le purifier de ces corps étrangers, on le fait déflagrer avec le dixième de son poids de nitre, qui oxyde de préférence à l'antimoine les corps que nous venons de citer, et forme une scorie fusible qui surnage le culot d'antimoine pur et fondu.

Dans cet état, le métal est d'un blanc bleuâtre à éclat argentin; il est cassant et friable; il fond à 350 degrés; il est volatil, mais ne peut être distillé qu'au moyen d'un courant gazeux. Par refroidissement d'une masse fondue, on l'obtient sous forme de cristaux; un pain d'antimoine présente généralement à sa surface une cristallisation confuse qui rappelle les feuilles de fougères. Sa densité égale 6,8.

L'équivalent de l'antimoine pèse 129.

A la température ordinaire, l'air est sans action sur ce métal; mais au contact de ce fluide, l'antimoine brûle à la température rouge : il se forme de l'oxyde.

L'acide chlorhydrique dissout l'antimoine lentement, avec dégagement d'hydrogène. L'acide sulfurique étendu d'eau ne l'altère pas, mais l'acide chaud et concentré l'attaque vivement, en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide azotique le transforme en acide antimonique insoluble, blanc et pulvérulent. L'eau régale le dissout en formant du perchlorure d'antimoine.

Oxydes d'antimoine. — L'antimoine se combine avec l'oxygène en plusieurs proportions. On connaît un oxyde d'antimoine Sb^2O^3, et deux acides qui ont la même composition Sb^2O^5.

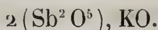
Oxyde d'antimoine. — Cet oxyde se prépare au moyen de plusieurs procédés. Quand on chauffe soit l'antimoine, soit son sulfure avec l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide sulfureux, et le sulfate d'antimoine qui prend naissance dans la réaction, décomposé par l'eau, forme de l'oxyde d'antimoine.

L'usage de l'oxyde d'antimoine, comme matière vitrifiable colorante jaune, ne remonte pas à une époque très-reculée; les anciens ne le connaissaient probablement pas : nous n'avons trouvé que de l'oxyde de fer dans les matières vitrifiées jaunes que nous avons examinées. Il faut cependant excepter encore ici les anciens Égyptiens et les Arabes, qui s'en servaient pour colorer leurs émaux. Quelques vases, qui attestent leur habileté dans l'art de fabriquer ces produits, offrent en effet, alternant sur un fond bleu, des traits jaunes et blancs. Les jaunes, comme le présumait M. Laurent, ont été donnés par l'antimoine, ainsi que l'a prouvé l'analyse que nous en avons faite.

On peut, avec l'antimoine, obtenir des tons jaunes très-vifs et variant du jaune soufre clair au jaune orangé, pourvu qu'il y ait de l'oxyde de plomb, en le mêlant en proportions convenables, pour les premiers, avec de l'oxyde de zinc, et, pour les seconds, avec de l'oxyde de fer. Mais ces derniers ne sont jamais ni aussi vifs ni aussi chauds que ceux qu'on obtient à l'aide de l'urane ou du chromate de plomb.

La préparation de l'antimoniate de potasse, que l'on emploie pour introduire l'antimoine dans la matière vitrifiable, n'offre aucune difficulté.

On prend de l'antimoine métallique, on le pulvérise avec deux fois et demie son poids d'azotate de potasse cristallisé; on fait rougir un têt et on y projette, par petites portions, le mélange bien intime, qui s'enflamme en laissant un résidu parfaitement blanc qu'il ne s'agit plus que de laver à l'eau froide. Le résidu se compose, d'après M. Berzelius, d'un mélange de biantimoniate de potasse et d'azotite de potasse; il peut rester aussi de l'azotate non altéré. On lave la masse pour extraire les composés azotés; il reste une poudre blanche qui est l'antimoniate acide, et dont la composition est représentée par la formule



$$2(Sb^2O^5), KO.$$

Quelques praticiens préfèrent à l'emploi de l'antimoniate acide de potasse, qu'ils font fondre avec le fondant convenable et de l'oxyde de zinc ou de l'oxyde de fer, l'usage de combinaisons jaunes toutes formées d'antimoine et de plomb, et qu'on désigne dans le commerce sous le nom de *jaunes de Naples*. La composition de ces matières n'a été reconnue qu'en 1766 par Fougereau de Bondaroy, et dès lors essayées à la manufacture de Sèvres; elles ont paru très-bonnes. Il suffit de broyer ces jaunes avec les fondants sur une glace pour qu'ils donnent la couleur toute faite. La série complète des jaunes peut s'obtenir en faisant usage de *jaunes de Naples* de tons variés et choisissant des fondants appropriés; mais comme dans le commerce ces substances varient beaucoup dans leur composition, qu'il faudrait, par de nouveaux essais, chercher de nouveaux fondants, etc., nous conseillons de préférer l'antimoniate de potasse, dont la préparation ne présente pas de difficultés, et qui d'ailleurs se trouve dans le commerce sous le nom d'*antimoine diaphorétique*.

L'oxyde d'antimoine se forme également lorsqu'on chauffe l'antimoine métallique, jusqu'au rouge naissant, dans un creuset de terre dont le couvercle ne ferme qu'imparfaitement pour permettre l'accès de l'air; l'oxyde qui se forme se volatilise et se condense sous forme de prismes blancs très-brillants. Lorsque ces prismes sont allongés sous forme d'aiguilles satinées, ce produit prend le nom de *fleurs argentines d'antimoine*.

Le grillage à l'air libre du sulfure d'antimoine transforme ce composé, par le départ du soufre à l'état d'acide sulfureux, en oxyde d'antimoine; mais alors il est impur.

On prépare l'oxyde d'antimoine hydraté en précipitant le chlorure d'antimoine au moyen du carbonate de soude. Le précipité blanc floconneux qu'on obtient ainsi retient un équivalent d'eau qui peut être remplacé par des bases; mais ces combinaisons sont éphémères, et les dissolutions alcalines ainsi préparées abandonnent du protoxyde d'antimoine cristallisé, soit qu'on les évapore dans le vide, soit qu'on les fasse bouillir en présence même d'un excès de l'alcali.

Acide antimonique. — L'acide antimonique anhydre s'obtient en traitant l'antimoine métallique par l'eau régale, évaporant à sec et calcinant au rouge sombre le résidu de l'évaporation. On

l'obtient hydraté, lorsqu'on précipite par l'eau le perchlorure d'antimoine. Ce précipité floconneux qui se forme retient 2 équivalents d'eau; il est incolore et léger.

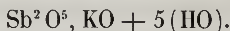
Lorsqu'on traite l'antimoine par l'acide azotique renfermant un peu d'acide chlorhydrique, il se forme une poudre blanche qui est encore un hydrate, mais qui ne contient plus alors qu'un seul équivalent d'eau.

Les deux acides hydratés ont des capacités de saturation différentes; ce sont deux acides différents.

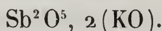
L'acide à 2 équivalents d'eau sature 2 équivalents de base, potasse ou soude; c'est l'acide métantimonique.

L'acide monohydraté ne sature que 1 équivalent d'eau; nous le nommerons *acide antimonique*. Rappelons ici que nous avons constaté des différences de cet ordre au sujet des acides phosphorique, pyrophosphorique et métaphosphorique.

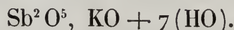
Lorsqu'on traite par l'eau le résidu de la déflagration du nitre avec l'antimoine métallique, on obtient, outre l'antimoniate acide insoluble, un sel hydraté soluble; c'est un sel gommeux dont la composition est représentée par la formule


$$Sb^2O^5, KO + 5(HO).$$

Le métantimoniate de potasse s'obtient quand on calcine au creuset d'argent l'antimoniate de potasse avec un grand excès de base; la masse est entièrement soluble dans l'eau; la liqueur évaporée dans le vide laisse déposer des cristaux mamelonnés et déliquescents : ces cristaux ont pour formule


$$Sb^2O^5, 2(KO).$$

Traité par l'eau, il se décompose à la longue en fournissant un métantimoniate acide


$$Sb^2O^5, KO + 7(HO).$$

Acide antimonieux. — On donne le nom d'*acide antimonieux* au résultat de la calcination de l'acide antimonique anhydre, lorsque cet acide a perdu la quantité d'oxygène qu'il peut abandonner; il se forme par la combustion lente de l'antimoine métallique ou par le grillage du sulfure d'antimoine au contact de l'air, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus absorption d'oxygène. On peut le considérer comme un *antimoniate d'oxyde d'antimoine*.

Sulfures d'antimoine. — L'antimoine forme avec le soufre deux combinaisons correspondantes aux oxydes. Nous les passerions sous silence si le sulfure d'antimoine n'était pas un corps important dans les laboratoires, à cause de la propriété qu'il possède de dégager de l'acide sulfhydrique, lorsqu'on le met en contact avec l'acide chlorhydrique.

Protosulfure d'antimoine. — Le protosulfure d'antimoine se rencontre dans la nature; il est mêlé de gangues; mais, comme il est fusible, on le débarrasse par la fusion des matières qui le souillent. On le coule en pains, et c'est sous cette forme qu'on le livre au commerce. Il se présente alors à l'état de masses grises à cassure cristalline radiée, douées d'un aspect métallique.

Ce sulfure n'est volatil que dans un courant de gaz inerte; l'hydrogène forme de l'acide sulfhydrique et de l'antimoine métallique. Au contact de l'air, la chaleur le transforme en oxysulfure dont la composition varie suivant la durée de l'opération; ces oxysulfures sont connus sous le nom de *verres d'antimoine*, *foie d'antimoine*, *crocus*.

Le sulfure d'antimoine peut être préparé par voie humide, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution acide de chlorure d'antimoine Sb^2Cl^3; il se forme un précipité de couleur orangée qui est du sulfure hydraté : ce sulfure perd son eau par calcination et se dissout dans les sulfures alcalins.

Persulfure d'antimoine. — Le persulfure d'antimoine Sb^2S^5, qu'on désigne sous le nom d'*acide sulfantimonique*, s'obtient en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique dans une dissolution de chlorure d'antimoine Sb^2Cl^5 ou d'antimoniate de potasse; le sulfure formé doit être lavé d'abord avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, puis avec de l'eau distillée. Ce corps est jaune-rougeâtre; soumis à l'action de la chaleur, il est fusible, mais en perdant du soufre. Il est soluble dans les sulfures alcalins; il forme des sulfosels cristallisés. Les corps qui peuvent dissoudre du soufre le ramènent à l'état de sulfure Sb^2S^3.

Chlorures d'antimoine. — L'antimoine forme avec le chlore des composés bien définis, correspondant aux composés oxygénés et sulfurés, savoir : un protochlorure Sb^2Cl^3 et un perchlorure Sb^2Cl^5.

Protochlorure. — Le protochlorure, connu sous le nom de *beurre d'antimoine*, s'obtient en chauffant dans une cornue un mélange de

1 partie d'antimoine en poudre et 2 parties de bichlorure de mercure. Le chlorure distille et se condense dans le récipient sous forme d'une matière butyreuse qui se solidifie en cristallisant. Le chlore sec agissant sur l'antimoine en excès produit le même composé; dans une atmosphère humide, il condense la vapeur d'eau. Volatil au-dessous du rouge sombre, il se dissout dans l'eau, mais un excès de ce liquide le décompose; il se précipite un corps blanc connu sous le nom de *poudre d'Algaroth*. C'est un oxychlorure d'antimoine Sb^2O^2Cl, qui régènere par distillation du protochlorure d'antimoine qui se sublime, et de l'oxyde Sb^2O^3. L'eau décompose de la même manière la poudre d'Algaroth.

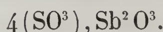
Le protochlorure d'antimoine entre dans quelques dosages qui servent à donner l'or brillant. Nous indiquerons, en temps voulu, l'usage qu'on en fait dans ces circonstances.

Perchlorure d'antimoine. — Ce sel se prépare en traitant l'antimoine métallique en poudre par un courant de chlore gazeux en excès. La combinaison se fait à chaud avec dégagement de lumière, et le liquide jaunâtre qui distille est du perchlorure d'antimoine. C'est un corps avide d'humidité, qui répand au contact de l'air d'abondantes fumées; l'eau le décompose, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide antimonique hydraté.

L'acide sulfhydrique le transforme en acide chlorhydrique et chlorosulfure d'antimoine.

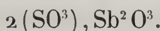
SULFATE D'ANTIMOINE. — Lorsqu'on met en contact de l'acide sulfurique un composé pouvant fournir de l'oxyde d'antimoine, on trouve que les sulfates qui se forment dans ces diverses circonstances ne présentent pas la même composition.

1°. L'oxychlorure d'antimoine donne, avec l'acide sulfurique chaud et concentré, un sulfate qui cristallise en fines aiguilles



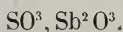
$$4(SO^3), Sb^2O^3.$$

2°. L'acide sulfurique de Nordhausen permet d'obtenir avec l'oxyde d'antimoine un autre sulfate dont la composition correspond à la formule



$$2(SO^3), Sb^2O^3.$$

3°. Les sulfates qui précèdent, traités par l'eau chaude, se décomposent et donnent un sulfate insoluble qui correspond à la formule



$$SO^3, Sb^2O^3.$$

Nous ferons remarquer ici que ces sulfates font exception à la loi de saturation des sulfates, qui exigent, on se le rappelle, trois fois autant d'oxygène dans l'acide que dans la base. M. Peligot, dans un travail très-intéressant, prouve qu'on ferait rentrer ces sels dans la loi commune en admettant que 2 équivalents d'oxygène dans l'oxyde d'antimoine sont réunis à l'antimoine pour former une molécule unique de la forme Sb^2O^2, qui se combine avec 1 équivalent d'oxygène pour produire, comme le potassium, le sodium, le zinc, etc., un oxyde basique $Sb^2O^3 = (Sb^2O^2)O$.

BISMUTH ET SELS DE BISMUTH.

Bismuth métallique. — Le bismuth, que les anciens chimistes connaissaient à l'état isolé, se présente quelquefois à l'état natif; on le rencontre encore, mais rarement, en combinaison avec le soufre, le tellure ou l'oxygène. Le bismuth du commerce contient souvent du fer, de l'arsenic et d'autres métaux; on le purifie, comme l'antimoine, en le faisant fondre avec le dixième de son poids de nitre cristallisé. Les scories qui surnagent le métal fondu contiennent les oxydes formés aux dépens des métaux étrangers que le bismuth renfermait et de l'oxygène d'une partie de nitre. Après deux ou trois traitements de cette nature, le bismuth est à l'état de pureté.

Dans cet état, c'est un métal blanc rosé, à cassure cristalline feuilletée, friable, d'une densité égale à 9,9; il cristallise avec la plus grande facilité quand on le fait refroidir lentement et qu'on enlève la croûte solide qui s'était formée sur la masse en contact avec l'air extérieur. Les cristaux ont la forme cubique, ils affectent l'apparence de trémies pyramidales fortement irisées; il est fusible à 260 degrés et ne se volatilise qu'à la chaleur rouge-cerise; il se sublime en cristaux feuilletés; il ne s'altère pas au contact de l'air sec.

L'eau transforme le bismuth en oxyde; le métal se couvre d'une pellicule d'oxyde cristallin blanc très-ténu : en présence de l'eau chargée d'acide carbonique, il se forme du carbonate de bismuth qui cristallise.

L'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque que difficilement; l'acide azotique le dissout avec facilité; l'acide sulfurique concentré l'attaque à chaud avec formation d'acide sulfureux.

L'équivalent du bismuth pèse 106,4.

Oxydes de bismuth. — L'oxygène forme avec le bismuth plusieurs composés. Nous citerons l'oxyde basique Bi^2O^3 et l'acide bismuthique Bi^2O^5. Ces deux composés se combinent ensemble pour former d'autres combinaisons d'oxygène et de bismuth peu connues jusqu'à ce jour.

Oxyde de bismuth. — On l'obtient en chauffant le bismuth jusqu'au rouge, au contact de l'air; ce métal s'oxyde en répandant une fumée blanche. On l'obtient encore en décomposant par l'eau l'azotate de bismuth et calcinant le précipité blanc de sous-azotate de bismuth ; il est alors jaune clair ; il est fusible et forme un verre jaune topaze; il se combine avec la silice et forme un verre insoluble : c'est à cette propriété qu'il doit d'être employé comme fondant dans la décoration des poteries et glaçures non ramollissables au feu de peinture, pour faire adhérer sur ces produits céramiques les métaux précieux dont on les recouvre en tout ou en partie.

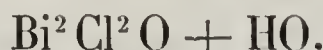
Obtenu par la décomposition du sous-azotate de bismuth par la potasse ou l'ammoniaque, il se présente sous forme d'une poudre blanche hydratée ; cet hydrate se décompose par l'ébullition avec la potasse : il se précipite de l'oxyde de bismuth anhydre.

Acide bismuthique. — Nous compléterons l'histoire du bismuth en indiquant les propriétés de la combinaison acide qu'il forme avec l'oxygène : lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de potasse concentrée maintenant en suspension de l'oxyde de bismuth hydraté, il se sépare une matière rouge de sang qui paraît être un mélange d'acide bismuthique et d'oxyde de bismuth ; on sépare ce dernier en traitant le mélange par l'acide azotique qui n'altère pas l'acide bismuthique.

Sulfures de bismuth. — Le soufre se combine directement avec le bismuth ; on fait fondre les deux corps et le résultat de la fusion forme un culot à cassure métallique, cristalline et feuilletée. Un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution d'un sel de bismuth, détermine un précipité noir de sulfure de bismuth Bi^2S^3.

Chlorures de bismuth. — Lorsqu'on fait tomber du bismuth en poudre fine dans un flacon contenant du chlore sec, il se forme avec dégagement de lumière, du chlorure de bismuth analogue à celui qu'on obtient en distillant dans une cornue de verre 1 partie de bismuth avec 2 parties de bichlorure de mercure. Cette com-

binaison est déliquescente; elle se décompose au contact de l'eau pure en oxychlorure de bismuth; l'eau chargée d'acide chlorhydrique ne la décompose pas. Le même oxychlorure se forme quand on ajoute du chlorure de sodium à la dissolution acide d'azotate de bismuth; il a pour formule



$$Bi^2Cl^2O + HO.$$

On le connaît sous le nom de *blanc de perle.*

Azotate de bismuth. — L'azotate de bismuth est le plus important des sels que l'oxyde de bismuth forme avec les acides. On l'obtient facilement en traitant directement le bismuth par l'acide azotique. Par l'évaporation de la liqueur il se forme de gros cristaux incolores attirant l'humidité de l'air. Une petite quantité d'eau les dissout complétement, mais un excès de ce liquide forme du sous-azotate de bismuth ou *blanc de fard.* C'est ce sel qu'on précipite en grand par l'eau pure pour obtenir le fondant d'or dont on se sert pour dorer la porcelaine et les autres poteries. La préparation ne présente aucune difficulté. On agit à la fois sur 1 kilogramme de bismuth métallique, qu'on décompose par l'eau dans un baquet de bois.

URANIUM ET SELS D'URANE.

L'uranium métallique n'a pour les arts céramiques aucune importance réelle; mais à l'état d'oxyde, il procure aux décorateurs des ressources variées: nous donnerons rapidement les principaux caractères qu'il présente à l'état de liberté, pour entrer dans quelques détails sur la préparation de quelques-uns de ses sels.

Uranium métallique. — L'uranium se prépare en traitant, par le potassium, le chlorure d'uranium; le chlore se combine avec le potassium et laisse l'uranium à l'état de liberté. C'est le même procédé qui sert à préparer le magnésium.

L'uranium est souvent agrégé sous forme de plaques le long des parois du creuset dans lequel on a fait l'expérience. Il possède alors un éclat comparable à celui de l'argent; c'est un métal assez malléable; combustible, il s'enflamme à l'air quand on le chauffe au-dessus de 200 degrés; il brûle et se change en oxyde vert foncé. Il ne s'altère pas à l'air, à froid, et ne décompose pas l'eau, dans les mêmes conditions de température. Les acides dilués l'attaquent avec dégagement d'hydrogène; il produit des dissolutions vertes.

Il se combine avec le chlore en dégageant de la chaleur et de la lumière; le chlorure qui se forme est vert et volatil.

Il se combine directement avec le soufre; une température élevée n'est pas nécessaire pour déterminer la réaction.

L'équivalent de l'uranium pèse 60.

OXYDES D'URANIUM. — On connaît deux combinaisons de l'oxygène avec l'uranium, le protoxyde UO et le sesquioxyde $U^2 O^3$. Les autres oxydes paraissent être des composés intermédiaires résultant de la combinaison de ces deux oxydes.

L'urane est la base des sels jaunes d'urane; il est utile d'en connaître les caractères, car l'oxyde d'urane, convenablement préparé, peut donner une couleur jaune-orangé d'un grand éclat, qu'on n'obtient que difficilement avec l'antimoniate de potasse. En Allemagne, son usage est très-répandu, mais en France on croit généralement que cette couleur ne peut se mélanger, et on la réserve pour les fonds. Comme c'est une belle couleur dont on peut tirer parti, nous donnons avec détails la méthode de préparer cet oxyde.

L'urane s'extrait de la pechblende, mélange naturel en proportions variables d'oxyde d'urane, de galène, de fer arsenical et sulfuré, de cuivre gris, de cuivre sulfuré et de cuivre carbonaté. Ces minéraux se trouvent dans une gangue de carbonate de chaux, de magnésie, quelquefois de manganèse.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour extraire de ce minerai si composé l'oxyde d'urane qu'il renferme, et pour l'obtenir assez pur pour être employé dans les couleurs sur porcelaine; nous donnons la suivante, qui est la plus expéditive. On traite par l'acide azotique ordinaire la pechblende lavée d'abord avec de l'acide chlorhydrique très-étendu pour enlever les carbonates de chaux, magnésie, etc., qui se trouvent mêlés au minerai. La dissolution, qui s'opère très-facilement, est évaporée presque à siccité, puis reprise par l'eau froide. Le dépôt rouge de brique, qui reste sans se dissoudre, renferme du sulfate de plomb et beaucoup de fer à l'état de peroxyde libre ou combiné avec l'acide arsénique; on filtre et on évapore à une douce chaleur la dissolution qui, par son refroidissement, donne une masse confuse de cristaux jaunes d'azotate d'urane imprégnés d'une eau mère sirupeuse; on les laisse égoutter quelque temps, puis on les dissout dans l'eau afin de les faire cristalliser une seconde fois.

Les cristaux qui se forment par cette nouvelle opération sont des prismes allongés, isolés les uns des autres ; on les fait égoutter et on les lave à courte eau, en conservant cette eau pour dissoudre plus tard de l'azotate d'urane brut ; enfin on les dissout dans de l'eau pour précipiter l'oxyde d'urane afin de l'employer.

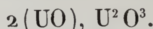
Les eaux mères, dont on a successivement retiré l'azotate d'urane à l'état cristallisé, renferment encore une grande quantité de sel. On les étend d'eau et on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique ; on sépare les sulfures de cuivre, de plomb, d'arsenic, qui sont précipités ; la liqueur, filtrée ou décantée, est évaporée presque jusqu'à siccité. En la traitant par l'eau froide, on dissout l'azotate d'urane qui se sépare d'un nouveau dépôt ferrugineux ; la dissolution qu'on obtient est soumise à la suite des traitements qui viennent d'être indiqués ; elle sert à dissoudre de nouvelle pechblende.

Lorsqu'on s'est ainsi procuré l'azotate d'urane pur en dissolution, on y verse de l'ammoniaque. Il se précipite de l'oxyde d'urane retenant encore une assez grande proportion du réactif qui a servi pour le précipiter. Le dépôt jaune qui se forme est lavé, puis séché : c'est de l'uranate d'ammoniaque. Ce composé se dissout en totalité dans le bicarbonate d'ammoniaque ; la liqueur jaune, portée à l'ébullition, perd son carbonate d'ammoniaque et laisse se précipiter l'uranate d'ammoniaque : c'est ce dernier produit ainsi préparé qu'on trouve dans le commerce sous le nom d'*oxyde jaune d'urane ;* mais il est souvent altéré par des additions de craie ou d'autres substances nuisibles qui en font rejeter l'emploi pour l'usage qui nous occupe ; il vaut mieux le préparer soi-même. Au lieu d'ammoniaque, on peut se servir de potasse ou de soude pour précipiter l'urane. L'oxyde est plus jaune et plus fusible ; mais, ainsi préparé, il donne une couleur moins bonne pour la peinture.

Il est convenable d'évaporer la dissolution de l'azotate d'urane jusqu'à cristallisation, et de purifier les cristaux par une seconde opération. Cette précaution peut être négligée quand la pechblende dont on se sert ne contient que peu de matières étrangères, ce qui du reste est rare ; car alors le fer et les autres oxydes se sont précipités par l'évaporation à sec ; ils restent à l'état d'arséniates insolubles, si l'excès d'acide s'est bien évaporé. Il convient

cependant de purifier l'oxyde d'urane provenant de ces minerais. Après l'avoir précipité par l'ammoniaque, qu'on ne peut dans ce cas remplacer par des alcalis fixes, on filtre et on lave pour enlever les dernières traces de cuivre maintenues en dissolution par l'excès du réactif. On redissout, avec du bicarbonate d'ammoniaque, le dépôt qui s'est formé sur le filtre, on filtre de nouveau, puis on porte la liqueur claire à l'ébullition. Il se forme un nouveau dépôt jaune, qui est l'oxyde d'urane pur. On l'obtient sec, soit par décantation, soit par filtrage, après l'avoir lavé.

Protoxyde d'uranium. — On prépare ce corps en décomposant l'oxalate de sesquioxyde d'uranium C^2O^3, U^2O^3 par l'hydrogène qu'on fait réagir à la chaleur rouge. C'est une poudre brune qu'on ne peut conserver qu'à l'abri du contact de l'air. Il est très-pyrophorique et se change en une poudre noire qui a pour formule



$$2(UO), U^2O^3.$$

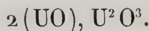
On obtient le protoxyde UO plus agrégé en décomposant par l'hydrogène le chlorure double d'uranium et de potassium; en reprenant par l'eau, le protoxyde d'uranium reste sous forme de paillettes cristallines que l'air n'altère plus.

La dissolution verte de protochlorure d'uranium U Cl, traitée par l'ammoniaque, donne de l'hydrate de protoxyde d'uranium; c'est un précipité brun-rougeâtre, facilement soluble dans les acides. Le protoxyde d'uranium, chauffé légèrement au contact de l'air, au rouge sombre par exemple, se transforme en une matière verte qui peut se représenter par la formule



$$U^3O^4 = UO, U^2O^3.$$

Au rouge blanc cet oxyde devient

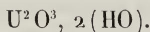


$$2(UO), U^2O^3.$$

L'oxyde d'uranium avait été regardé, jusqu'à l'époque des travaux de M. Peligot, comme un métal, auquel on avait donné le nom d'*urane*.

Sesquioxyde d'uranium. — Cet oxyde est la base des sels jaunes d'uranium; on ne l'a pas encore isolé. Quand on décompose l'azotate de sesquioxyde d'uranium par une chaleur ménagée, on obtient d'abord un composé rouge-orangé qui n'est qu'un sous-sel.

Chauffe-t-on plus fortement, on obtient une réduction de l'oxyde en même temps qu'il y a dégagement des dernières traces de l'acide. Si nous précipitons par l'ammoniaque ou par la potasse un sel de sesquioxyde d'uranium, on trouve dans le précipité de l'ammoniaque ou de la potasse. Pour préparer l'hydrate de sesquioxyde d'uranium, on expose à la lumière solaire une dissolution d'oxalate de sesquioxyde d'uranium; on obtient un dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et le dépôt d'une matière floconneuse d'un brun violacé; le précipité recueilli sur un filtre absorbe l'oxygène de l'air et se transforme en un hydrate de sesquioxyde d'uranium

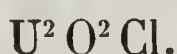


$$U^2O^3, 2(HO).$$

Chlorure d'uranium. — On connaît deux combinaisons de l'uranium avec le chlore.

Protochlorure d'uranium. — Le protochlorure d'uranium se prépare en soumettant à l'action du chlore un mélange d'oxyde d'uranium et de charbon. Au rouge, le protochlorure apparaît sous forme de vapeurs rouges qui se condensent en cristaux octaédriques, très-brillants, hygrométriques et d'un vert presque noir. Ce chlorure est très-soluble dans l'eau, qu'il colore en vert.

Oxychlorure d'uranium. — Lorsqu'on chauffe le protoxyde d'uranium dans un courant de chlore, il se forme un composé cristallin jaune très-fusible, mais peu volatil; il a pour formule

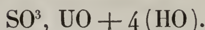


$$U^2O^2Cl.$$

Soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune, il forme des combinaisons cristallisables avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque. Il se décompose par le potassium en chlorure de potassium et protoxyde d'uranium. Ce corps était regardé comme le chlorure d'urane, lorsque l'on considérait l'urane comme un corps simple.

Sulfate vert de protoxyde d'uranium. — Les sels de protoxyde d'uranium sont peu nombreux; ils précipitent avec les alcalis l'hydrate de protoxyde d'uranium, qui ne tarde pas à jaunir en absorbant de l'oxygène et se combinant avec un excès du réactif précipitant. Quand on traite par l'acide sulfurique le protochlorure vert, on obtient, en reprenant par l'eau, des cristaux qui

ont une couleur verte, et pour formule



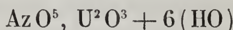
$$SO^3, UO + 4(HO).$$

Les sels verts passent facilement à l'état de sels jaunes par le contact des corps oxydants.

Azotate jaune de sesquioxyde d'uranium. — Les sels de sesquioxyde d'uranium donnent avec les alcalis des précipités jaunes qui retiennent en combinaison une partie de la base. Les carbonates alcalins et le carbonate d'ammoniaque donnent des précipités jaunes, grenus, qui sont des carbonates doubles, et se dissolvent dans un excès du réactif.

L'azotate de sesquioxyde d'uranium est le plus important de tous ces sels; on le prépare directement avec le minerai d'urane: nous avons indiqué plus haut cette préparation, nous n'y reviendrons pas.

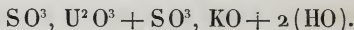
L'azotate de sesquioxyde d'uranium forme de beaux cristaux jaunes, souvent volumineux, à reflets verdâtres. La formule



$$AzO^5, U^2O^3 + 6(HO)$$

représente exactement sa composition. Ce sel est employé pour préparer les autres sels d'uranium; la calcination le change en oxyde.

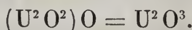
Sulfate de sesquioxyde d'uranium. — Ce sel se prépare en décomposant l'azotate par l'acide sulfurique; il forme plusieurs sulfates doubles qui cristallisent très-bien. Le sulfate double de sesquioxyde d'uranium et de potassium a pour formule



$$SO^3, U^2O^3 + SO^3, KO + 2(HO).$$

Ce sel n'a pas d'analogie avec les aluns.

Nous ferons au sujet de ces sels une observation qui rappellera celle que nous avons placée plus haut au sujet des sels d'antimoine; l'anomalie que présente la composition des sels examinés disparaît si l'on suppose dans l'oxyde U^2O^3 une combinaison moléculaire unique U^2O^2 faisant fonction d'un métal, et se combinant avec un équivalent d'oxygène pour former un oxyde particulier



$$(U^2O^2)O = U^2O^3.$$

Dans cette hypothèse, les formules des azotates et sulfates deviennent



$$SO^3, (U^2O^2)O \quad \text{et} \quad AzO^5, (U^2O^2)O.$$

Les oxydes d'urane sont employés dans la verrerie pour former ces tons variés jaunes à reflets verts qu'on nomme *dichroïtes*. Leur usage dans l'art de décorer la porcelaine est assez étendu.

PLOMB ET SELS DE PLOMB.

Le plomb et les oxydes de plomb ont reçu dans l'industrie moderne de nombreuses applications : l'une des plus importantes et des plus remarquables est son introduction à l'état d'oxyde dans les verres et les glaçures des poteries. Ces emplois, qui se confondent pour nous, motiveront les détails dans lesquels nous pensons entrer au sujet du métal.

Ses propriétés chimiques le rendent propre, en outre, à confectionner des vases pouvant résister à l'action de l'acide sulfurique concentré; nous aurons occasion de constater son emploi dans la fabrication des aluns et du sulfate d'alumine au moyen des argiles et du kaolin. Nous ajouterons ici qu'on fait usage de capsules ou caisses de plomb lorsqu'on veut, dans l'industrie des boutons en pâte céramique, enlever au feldspath l'oxyde de fer qui peut le souiller et le rend impropre à donner des pâtes incolores.

Plomb métallique. — Le plomb est assez répandu dans la nature; on le rencontre quelquefois à l'état d'oxyde; le plus généralement il est à l'état de galène, c'est-à-dire en combinaison avec le soufre.

Le plomb du commerce contient souvent des traces de fer et de cuivre, quelquefois d'argent; pour l'obtenir pur, il suffit de réduire l'oxyde de plomb provenant de la calcination de l'azotate de plomb cristallisé : cette réduction est très-facile au moyen du poussier de charbon.

A l'état de pureté, le plomb possède une couleur d'un gris bleuâtre; il est mou, très-malléable et peu tenace; fusible entre 325 et 335 degrés, il est facilement volatil; il cristallise par fusion sous forme d'octaèdres réguliers. Il possède une densité de 11,4.

Le poids de l'équivalent du plomb est égal à 103,5.

Au contact de l'air, à la température ordinaire, le plomb se recouvre d'une pellicule grise que l'on considère comme un sous-oxyde de plomb; dans l'air, à la température de 340 degrés, il se couvre d'une couche d'oxyde jaune, irisée d'abord, qui est le protoxyde de plomb.

Sous l'influence simultanée de l'air et de l'humidité, l'altération

du plomb, sa transformation en une poudre blanche, mélange d'oxyde de plomb et de carbonate, s'effectue rapidement. Plusieurs sels étrangers possèdent la propriété de s'opposer à cette altération : les eaux pluviales et l'eau distillée pure attaquent le plomb, lorsque l'eau des sources et des rivières reste sans action sur ce métal. Son meilleur dissolvant est l'acide nitrique.

Oxydes de plomb. — Nous avons fait pressentir l'existence de plusieurs oxydes de plomb. On connaît :

Un sous-oxyde Pb^2O;

Un oxyde basique PbO;

Un bioxyde de plomb PbO^2.

Ces divers oxydes, en se combinant entre eux, forment encore d'autres composés de plomb et d'oxygène; nous étudierons le minium.

Sous-oxyde de plomb. — La poudre grisâtre dont le plomb métallique se couvre à sa surface est le sous-oxyde de plomb; l'oxalate de plomb, chauffé jusqu'à 300 degrés, laisse ce même oxyde comme résidu lorsqu'il ne se dégage plus aucun gaz. Il est facile de prouver que ce corps est une combinaison et non pas un simple mélange : il suffit de le traiter successivement par du mercure et par de l'eau sucrée; il résiste complétement à ces deux épreuves. Or le mercure s'amalgame au plomb, et l'eau sucrée dissout le protoxyde de plomb avec une grande facilité.

Les acides étendus qui n'attaquent pas le plomb le dédoublent en plomb métallique insoluble, et protoxyde de plomb, qui forme un sel. Chauffé vers 400 degrés en vase clos, cette même décomposition s'effectue; au contact de l'air, le sous-oxyde de plomb brûle comme de l'amadou; à l'air humide, il absorbe l'oxygène et se convertit en hydrate de protoxyde.

Protoxyde de plomb. — Lorsqu'on veut obtenir de l'oxyde de plomb pur, au lieu d'oxyder le métal au contact de l'air à chaud, on le traite par l'acide azotique pour calciner l'azotate cristallisé. Si l'on pousse la calcination jusqu'à la température de fusion de l'oxyde produit, cet oxyde est rougeâtre et feuilleté; si la température est beaucoup au-dessous du point de fusion de la masse, l'oxyde est jaune : ces deux états correspondent aux variétés d'oxyde de plomb que le commerce livre à la consommation sous les noms de litharge et massicot.

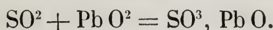
La litharge en fusion dissout l'oxygène, qui ne forme pas de combinaison, mais se sépare par le refroidissement. La litharge du commerce présente des colorations bien distinctes suivant qu'elle a été refroidie plus ou moins rapidement. Elle est rouge lorsque le refroidissement s'est effectué lentement.

Lorsqu'on précipite par l'ammoniaque, la potasse, la soude, une dissolution d'un sel de plomb, on obtient un hydrate de protoxyde de plomb. La potasse et les acides dissolvent le précipité.

Bioxyde de plomb. — Le protoxyde de plomb, chauffé dans des conditions convenables, se transforme en une substance orangé-rouge qu'on désigne sous le nom de *minium*. C'est un composé particulier de protoxyde et de bioxyde de plomb.

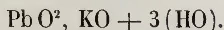
Si nous faisons passer un courant de chlore sur du minium en suspension dans l'eau, il se forme du chlorure et du bioxyde de plomb qui restent mélangés. On traite le résidu par un grand excès d'eau pour enlever tout le chlorure. Le même minium, traité directement par l'acide azotique en excès, donne de l'azotate de protoxyde de plomb qui se sépare du bioxyde de plomb par des lavages convenablement répétés. On fait sécher cet oxyde rapidement dans les deux cas, soit au bain-marie, soit dans le vide sec.

A cet état, le bioxyde de plomb possède une couleur brune qui lui a fait donner le nom d'*oxyde puce*. Par la calcination, il abandonne de l'oxygène et se convertit en protoxyde; mélangé promptement avec le sixième de son poids de fleur de soufre, et broyé brusquement, il s'enflamme et se transforme en sulfure. L'acide chlorhydrique le transforme en protochlorure avec dégagement de chlore; il absorbe l'acide sulfureux qu'il oxyde : il résulte de cette réaction du sulfate de plomb



$$SO^2 + Pb\,O^2 = SO^3,\ Pb\,O.$$

Il entre en combinaison avec la soude et la potasse pour former des sels, ce qui l'a fait considérer comme un acide. On le nomme *acide plombique*. M. Fremy, qui a préparé le plombate de potasse cristallisé, assigne à ce sel la formule

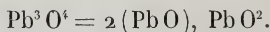


$$Pb\,O^2,\ KO + 3\,(HO).$$

Soumis à l'action d'une température élevée, le plombate de po-

tasse se décompose en laissant dégager de l'oxygène et de la vapeur d'eau.

Minium. — Ainsi que nous l'avons dit, lorsqu'on soumet à l'action d'une chaleur convenablement ménagée le carbonate de plomb ou le massicot, ces corps absorbent une quantité d'oxygène d'autant plus considérable, que la température a été prolongée plus longtemps. La coloration rouge est aussi plus intense. La composition du minium, en quelque sorte saturé d'oxygène, correspond à la formule



$$Pb^3O^4 = 2(PbO),\ PbO^2.$$

Cette formule explique la décomposition que le minium éprouve de la part de l'acide azotique et du chlore. Pour doser la quantité réelle du plombate d'oxyde de plomb contenu dans un minium du commerce, on le traite par l'eau sucrée qui dissout l'excès de protoxyde de plomb.

Cette constitution du minium est démontrée du reste par la synthèse; quand on verse dans une dissolution de protoxyde de plomb dans la potasse concentrée, une dissolution de plombate alcalin, on obtient un précipité jaune hydraté qui, par la dessiccation, se transforme en minium anhydre d'un très-beau rouge.

Le massicot ne se transforme pas en minium par une seule calcination; deux et souvent trois calcinations successives sont nécessaires pour le saturer d'oxygène: de là les noms de *minium un feu, minium deux feux, etc.,* usités dans le commerce. Le minium qui provient de la calcination du carbonate de plomb se nomme *mine orange;* il est d'une couleur plus vive que le minium ordinaire.

Le minium sert dans la fabrication des cristaux à fournir à la masse vitreuse l'oxyde de plomb qu'on veut introduire; il est préférable à la litharge, parce qu'il contient un excès d'oxygène qu'il abandonne en se dissolvant et qui sert à brûler les matières organiques que les matières premières du cristal peuvent renfermer accidentellement. On en fait une consommation considérable dans la fabrication des poteries; il est un des éléments fusibles généralement employés pour les glaçures des faïences fines, des faïences communes, etc.

Sulfures de plomb. — Mais pour les poteries communes on se sert de préférence de massicot grossier ou simplement aussi de

galène ou d'*alquifoux*. On connaît sous ce nom le minerai de plomb le plus répandu dans la nature; il est généralement cristallisé sous forme de gros cristaux cubiques brillants à éclat métallique, d'un gris bleuâtre.

Ce sulfure SPb se prépare artificiellement en fondant du soufre et du plomb; la combinaison s'opère avec dégagement de chaleur et de lumière. Chauffé jusqu'au rouge, le sulfure, après deux fusions successives, est pur, fusible et volatil; par le refroidissement, il se prend en une masse cristalline possédant l'éclat métallique.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'un sel de plomb, il se dépose une substance brune qui devient noire en se rassemblant. C'est du sulfure de plomb.

Le sulfure de plomb se dissout très-peu dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus. Ces acides concentrés l'attaquent en dégageant de l'acide sulfhydrique. L'acide azotique faible le transforme en azotate de plomb avec séparation de soufre. L'acide azotique concentré porte son action à la fois sur le soufre et sur le plomb; il se fait du sulfate de plomb.

A l'air et sous l'influence de l'acide silicique, le soufre se brûle à l'état d'acide sulfureux; il ne reste que de l'oxyde de plomb qui se transforme avec la silice en silicate de plomb; beaucoup de poteries doivent d'être imperméables à la couverture de ce silicate dont on les enveloppe, en dedans comme en dehors, en saupoudrant la pâte crue d'alquifoux en poudre.

Chlorure de plomb. — Le plomb métallique n'est attaqué par l'acide chlorhydrique que très-lentement et sous l'influence de l'air. Il vaut mieux, pour obtenir le chlorure de plomb, faire agir cet acide sur la litharge ou l'oxyde hydraté. A chaud, surtout si l'acide est concentré, le chlorure se dissout et se dépose par refroidissement sous forme de cristaux brillants. Ce même composé se précipite sous forme de cristaux grenus lorsqu'on traite par un chlorure soluble une dissolution d'un sel de plomb. Le chlore gazeux attaque directement le plomb métallique pour donner naissance à ce même chlorure; il a pour formule



ClPb.

Le chlorure de plomb fond à la chaleur rouge et se sublime aux températures plus élevées; au contact de l'air, il répand des

fumées blanches et laisse un résidu de protoxyde de plomb. Le chlorure de plomb donne par le refroidissement une masse incolore, translucide, ayant l'aspect de la corne, à laquelle on a donné le nom de *plomb corné*.

Le chlorure de plomb peut se combiner en plusieurs proportions avec l'oxyde de plomb ; ces composés sont jaunes et prennent dans le commerce les noms de *jaune minéral, jaune de Cassel, jaune de Turner;* ce sont des oxychlorures : 10 parties de litharge fondues avec 1 partie de sel ammoniac se transforment par la fusion en une matière d'un très-beau jaune. Une partie de sel marin et 7 parties de litharge conduisent au même composé; on humecte d'eau le mélange, on le lave avant la calcination, lorsqu'un contact de quelques jours a déterminé la formation d'une certaine quantité de soude.

Sulfate de plomb. — Lorsqu'on traite par de l'acide sulfurique ou du sulfate alcalin une dissolution d'un sel de plomb, on obtient un précipité blanc très-lourd, presque entièrement insoluble dans l'eau ; c'est du sulfate de plomb. L'acide sulfurique concentré n'en dissout que de faibles quantités qui se précipitent de nouveau quand on étend d'eau. L'acide chlorhydrique forme du chlorure de plomb qui cristallise en paillettes cristallines par le refroidissement, mais qui se décompose pour reconstituer du sulfate de plomb, si l'on ajoute de l'eau.

Le sulfate de plomb résiste à l'action de la chaleur, mais le charbon le décompose : les produits de la décomposition varient avec les proportions et la température employée; on obtient du sulfure de plomb, un sous-sulfure ou du plomb métallique. Lorsque le sulfate de plomb est en suspension dans l'eau, le zinc et le fer l'attaquent en présence d'un excès d'acide; il se forme du plomb métallique et des sulfates de zinc ou de fer. Par voie sèche comme par voie humide, le carbonate de soude l'attaque également. Le sulfate de plomb a pour formule

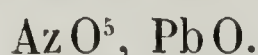


$$SO^3, PbO.$$

Il se produit dans toutes les attaques par l'acide fluorhydrique des matières contenant du plomb, lorsqu'on traite celles-ci par l'acide sulfurique pour former des sulfates aux dépens des fluorures qui ont pris naissance.

Azotate de plomb. — Si l'on fait dissoudre dans l'acide azotique en excès du plomb métallique, de l'oxyde de plomb ou du carbonate de plomb, on obtient par évaporation des cristaux octaédriques opaques ou transparents, mais toujours anhydres.

Soluble dans l'eau froide, très-soluble à chaud, l'azotate de plomb est presque complétement insoluble dans l'alcool. Il cristallise et décrépite au feu; la chaleur le fait fondre d'abord, et le décompose ensuite en oxygène et acide hypoazotique qui se dégagent, et en protoxyde de plomb qui reste comme résidu : il a pour formule



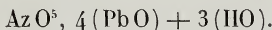
$$AzO^5, PbO.$$

Lorsqu'on fait bouillir l'oxyde de plomb avec l'azotate de protoxyde de plomb pulvérisé, le refroidissement laisse déposer sous forme d'écailles déliées des cristaux d'azotate qui ont pour formule



$$AzO^5, 2(PbO) + HO.$$

Si nous versons dans de l'azotate de plomb neutre de l'ammoniaque, en laissant un excès d'azotate de plomb, le précipité qui se forme est un peu soluble dans l'eau; il a pour composition



$$AzO^5, 4(PbO) + 3(HO).$$

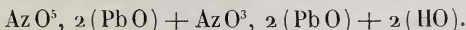
L'eau ne le dissout plus lorsqu'elle contient un sel en dissolution; l'ammoniaque le transforme complétement en hydrate de protoxyde de plomb : la chaleur lui fait perdre 3 équivalents d'eau.

L'azotate de plomb neutre peut céder une partie de son oxygène dans des conditions particulières; ainsi le plomb métallique en lames minces s'oxyde aux dépens de l'azotate de plomb à la température de l'ébullition. La dissolution se colore en jaune et laisse déposer, par refroidissement, des cristaux d'un beau jaune dont la composition peut être représentée par la formule



$$AzO^4, 2(PbO) + HO.$$

L'action qu'exerce sur ces cristaux le carbonate de potasse permet de les regarder comme une combinaison d'azotate et d'azotite de plomb, d'après la formule



$$AzO^5, 2(PbO) + AzO^3, 2(PbO) + 2(HO).$$

Une ébullition prolongée en présence d'un excès de plomb mé-

tallique fournit des cristaux orangés dont la formule est



$$2(AzO^4),\ 7(PbO)+3(HO).$$

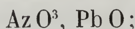
Le carbonate de potasse forme encore avec ceux-ci de l'azotate et de l'azotite.

En poursuivant l'action de la chaleur et du plomb métallique, les cristaux sont roses, et la formule qui représente leur composition devient



$$AzO^3,\ 4(PbO)+HO.$$

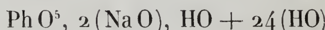
Un courant d'acide carbonique les altère et forme du carbonate de plomb qui se sépare des cristaux solubles d'azotite de plomb neutre peu solubles à froid : ce sel a pour formule



$$AzO^3,\ PbO;$$

il cristallise sous forme de prismes jaunes.

PHOSPHATES DE PLOMB. — Lorsqu'on verse goutte à goutte du phosphate de soude



$$PhO^5,\ 2(NaO),\ HO+24(HO)$$

dans une dissolution bouillante de chlorure de plomb, il se forme un précipité blanc insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'acide azotique, qui est fusible et qui cristallise par refroidissement.

En traitant par l'ammoniaque le précipité qui précède, on obtient un phosphate



$$PhO^5,\ 3(PbO)$$

qui, par le charbon, perd du plomb et se transforme en une perle incolore de phosphate neutre. Ces sels pourraient être employés dans les arts céramiques et dans la vitrification pour remplacer le borate de plomb déjà mis en usage.

BORATE DE PLOMB. — Lorsqu'on traite par le borax en dissolution l'azotate de plomb, on obtient une poudre incolore, fusible, qui peut servir de fondant d'or pour les basses températures ; on en fait usage pour fixer la dorure sur les porcelaines tendres, sur le cristal, etc., etc.

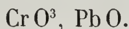
CHROMATE DE PLOMB. — On obtient le chromate de plomb en versant dans l'acétate neutre de plomb une dissolution de chromate neutre de potasse.

Chromate neutre de plomb. — On distingue dans le commerce

plusieurs variétés de chromate de plomb; elles passent du jaune jonquille au jaune orangé foncé; mais ces jaunes, quoique fort beaux, ne sauraient être employés avantageusement à la préparation des couleurs vitrifiables; ils renferment presque toujours, et en proportions variables, des sulfates de chaux et de plomb, qu'on y ajoute pour leur donner plus d'éclat, souvent aussi plus de poids: ces sels s'opposeraient à leur fusion.

J'ai trouvé dans divers échantillons, seulement de 0,17 à 0,30 de chromate de plomb réel, 0,70 de sulfate de chaux, 0,21 de sulfate de plomb, et 0,15 de sulfate de baryte. Il me paraît convenable, d'après ces résultats, de conseiller la préparation immédiate de ce composé par celui qui doit en faire usage dans la peinture vitrifiable. Cette préparation n'est, du reste, ni difficile, ni laborieuse, et je pense qu'elle trouvera sa place ici.

On obtient toujours le chromate de plomb en décomposant l'azotate ou l'acétate de plomb par le chromate de potasse. Le précipité sera pur si le chromate de potasse est exempt de sulfate, qui précipiterait du sulfate de plomb, en mélange avec le chromate, et si le sel de plomb dont on se sert ne contient ni fer ni cuivre. Pour avoir le nitrate ou l'acétate dans un état de pureté parfait, on prend de préférence de la céruse de Clichy pure de sulfate de baryte, et on la dissout dans l'acide azotique ou acétique. A son défaut, on peut prendre de la litharge, mais on ne doit pas négliger de la laver avec de l'eau pure qui la débarrasse des poussières plus légères que l'oxyde de plomb, et par conséquent plus faciles à entraîner. On étend la dissolution à laquelle on ajoute assez de chromate de potasse pour qu'une nouvelle addition de ce liquide n'occasionne plus de précipité; on lave convenablement et on sèche à l'étuve: le sel jaune qui s'est formé présente la composition constante du chromate de plomb neutre



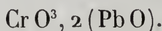
$$CrO^3, PbO.$$

La nuance du chromate de plomb est plus ou moins foncée suivant que les dissolutions mises en présence sont plus ou moins neutres. Pour obtenir une neutralité parfaite, on fait bouillir du sulfate de plomb dans une dissolution de chromate neutre de potasse.

Le chromate de plomb se dissout dans l'acide azotique; il se décompose par l'acide chlorhydrique et l'alcool, par suite de la

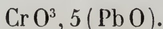
réduction de l'acide chromique : il se fait du chlorure de plomb, et des vapeurs d'éther chlorhydrique se dégagent. Ce sel se dissout encore dans la potasse caustique. Il est connu sous le nom de *jaune de chrome.*

Chromate de plomb bibasique. — Lorsqu'on projette par petites parties dans du nitre en fusion, et dont la température est voisine du rouge, du chromate de plomb neutre, une partie de l'acide chromique déplace l'acide azotique, et la masse devient noire; on arrête l'opération quand la masse devient moins fluide : le sel basique cristallise et tombe au fond du vase. On décante la partie qui surnage, et quand la masse est suffisamment refroidie, on lave promptement avec de l'eau, qui dissout le nitre en excès et le chromate neutre de potasse. Ce corps ainsi préparé se présente en poudre d'une couleur cinabre avec apparence cristalline; sa composition correspond à la formule



$$CrO^3, 2(PbO).$$

Chromate de plomb basique. — Lorsqu'on fait fondre à chaud un mélange de 28 protoxyde de plomb et de 10 chromate neutre de plomb, on obtient une masse fondue qui coule facilement et correspond à la formule



$$CrO^3, 5(PbO).$$

Le produit de cette fonte est assez résistant pour pouvoir entrer directement dans la palette du peintre de porcelaine; il est d'un rouge orangé très-vif et permet d'imiter la couleur si vive et si riche du corail.

Carbonate de plomb. — Le carbonate de plomb est souvent employé dans la fabrication des poteries à la place de la litharge ou du minium : en effet, sous l'influence de la chaleur, ce sel se décompose; il perd de l'acide carbonique, et le résidu fixe de la décomposition n'est autre que le protoxyde de plomb pur.

On rencontre quelquefois le carbonate de plomb tout formé dans certains gisements métallifères; il forme alors des cristaux blancs, transparents, isomorphes avec l'*arragonite,* variété cristallisée de *carbonate de chaux.* Il est connu sous le nom de *plomb carbonaté.* Un courant d'acide carbonique circulant dans la dissolution d'un sel basique de plomb, précipite ce sel qu'on peut encore obtenir au

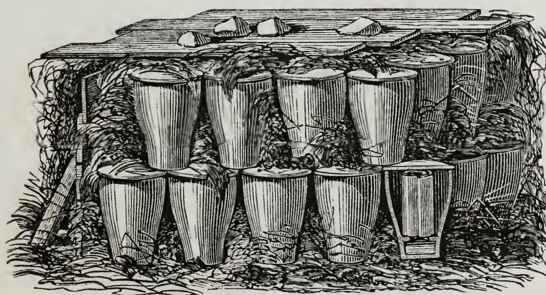
moyen d'un carbonate alcalin, versé dans une dissolution de sel de plomb.

Ce sel est, dans tous les cas, une poudre blanche insoluble dans l'eau, qui, par l'ébullition avec la potasse ou la soude caustique, laisse déposer, par refroidissement, de petits cristaux d'oxyde rouge de plomb.

Le carbonate de plomb préparé dans l'industrie prend le nom de *blanc de plomb* ou de *céruse*. La céruse peut être façonnée par deux procédés distincts auxquels on a donné les noms de *procédé de Clichy* et de *procédé hollandais*. L'un consiste à décomposer l'acétate basique de plomb par l'acide carbonique; l'autre à mettre en contact le plomb métallique avec les produits provenant de l'altération du fumier et des vapeurs de vinaigre. Nous nous bornerons, pour compléter ici l'histoire du plomb, à décrire le dernier procédé.

On roule des feuilles de plomb de $0^m,15$ de hauteur sur $0^m,60$ à 1 mètre de large, en les contournant en spirale; on place ces feuilles ainsi roulées dans des creusets en grès vernissé, d'une forme particulière, indiquée par la coupe de la *fig.* 41 : un rebord

Fig. 41.



formé dans la pâte du creuset, à quelques centimètres du fond, reçoit le rouleau. Chaque creuset contient, à la partie inférieure, du vinaigre de mauvaise qualité; les creusets, placés les uns à côté des autres, sont recouverts de paille et maintenus par du fumier. Sous l'influence de l'air et de la chaleur développée par le fumier, le plomb s'oxyde et se transforme d'abord en sous-acétate de plomb sur lequel agit l'acide carbonique qui provient de la fer-

mentation développée dans le fumier. Au bout de quinze jours environ, le plomb est en très-grande partie carbonaté ; on le bat pour détacher les *écailles* de blanc de céruse. On pile ces dernières, on les réduit en poudre très-fine par le broyage, puis on les purifie par lévigation. Cette céruse est ordinairement colorée par du sulfure de plomb ; mais la teinte légèrement bleuâtre qui résulte de ce mélange n'est pas refusée par le commerce.

Le carbonate de plomb du commerce contient souvent des mélanges étrangers, soit du sulfate de plomb, soit des carbonates de baryte ou de chaux. Le potier ne doit payer que du carbonate de plomb, seule matière utile. Pour reconnaître la présence du sulfate de plomb, on traite le mélange par l'acide azotique qui ne dissout ni le sulfate de plomb, ni celui de baryte ; les carbonates de chaux et de baryte se dissolvent : dans le cas où ces sels existent, on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré, on filtre, et dans la liqueur limpide on recherche la chaux et la baryte.

CUIVRE ET SELS DE CUIVRE.

Les propriétés du cuivre en ont rendu l'usage assez commun dans certaines préparations du laboratoire ; l'industrie céramique en connaît l'emploi tant à l'état métallique que sous la forme d'oxyde ou de sel : il est donc convenable d'en faire une étude approfondie.

Cuivre métallique. — Le cuivre métallique possède une couleur caractéristique ; il acquiert un très-bel éclat par le poli. Il est très-malléable et très-ductile ; il peut être réduit soit en lames très-minces, soit en fils très-déliés. Un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre peut supporter un poids de 151 kilogrammes sans se rompre. Refroidi lentement, il peut cristalliser ; il affecte alors la forme cubique. Sa densité varie entre 8,85, correspondant au cuivre fondu, et 8,95, correspondant au cuivre laminé.

L'équivalent du cuivre pèse 31,7.

Le cuivre, soumis à l'action de l'air ou de l'oxygène sec, à la température ordinaire, n'éprouve pas de modification ; mais à la température rouge, il se recouvre d'abord d'une couche violacée très-vive, qui finit par se transformer en matière noire anhydre. L'air humide le transforme en une matière verdâtre composée d'hydrate et de carbonate de cuivre. Cette rouille est connue sous le nom de *vert-de-gris*.

Le cuivre à la chaleur rouge décompose l'eau ; il se dégage de l'hydrogène. L'acide chlorhydrique concentré le dissout très-difficilement avec dégagement d'hydrogène ; mais avec l'intervention de l'oxygène, la dissolution est plus active. L'acide sulfurique, qui n'agit pas à froid, dégage à chaud de l'acide sulfureux. L'acide azotique, même étendu, l'attaque vivement ; il se forme de l'azotate de cuivre, et du bioxyde d'azote se dégage : au milieu de l'atmosphère, cette expérience produit d'abondantes vapeurs rutilantes.

Le cuivre du commerce est rarement pur, il contient presque toujours des traces de fer ; pour l'obtenir pur, on le fait dissoudre, puis on le précipite par une lame de fer bien décapée. On enlève la liqueur par décantation, on lave le précipité, pour le faire digérer pendant quelque temps avec l'acide chlorhydrique, qui dissout la dernière trace de fer ; on le lave de nouveau, puis enfin on le fait fondre en présence de borax qu'on a mêlé d'un peu d'oxyde de cuivre.

L'oxyde de cuivre se réduit très-bien par l'hydrogène. La combinaison se détruit au-dessous de la température rouge, et le cuivre est en poudre très-divisée. La réduction du chlorure de cuivre par l'hydrogène, à la chaleur rouge, laisse du cuivre beaucoup plus agrégé, souvent cristallisé, possédant sa couleur propre.

Oxydes de cuivre. — Le cuivre forme avec l'oxygène plusieurs composés. On connaît : un oxydule de cuivre, qu'on nomme encore *protoxyde de cuivre ;* un protoxyde de cuivre, qu'on appelait autrefois *bioxyde de cuivre.* On connaît enfin deux combinaisons plus oxygénées, qui sont très-instables et dont l'une paraît avoir des propriétés acides.

Les oxydes de cuivre ont été très-anciennement employés, par les premiers potiers, à la coloration de leurs poteries.

Les Égyptiens, les Persans, parmi les peuples de l'antiquité, en ont fait usage pour obtenir des glaçures vertes et bleues. Les Chinois s'en sont servis pour obtenir les mêmes tons sur leurs porcelaines, et c'est à ce métal, dans un état inférieur d'oxydation, qu'ils ont emprunté ces belles couleurs pourpres et rouges qu'on voit sur certains vases fabriqués jusqu'à ce jour seulement en Chine ; les Arabes ont employé de même le cuivre et quelques-unes de ses préparations.

Les faïences communes, les faïences fines, la porcelaine tendre,

les grès, sont colorés en vert et en bleu par l'oxyde de cuivre. Nous allons étudier ces oxydes métalliques; disons tout de suite que c'est à l'état de silicates que les oxydes de cuivre se présentent dans ces couleurs.

Oxydule de cuivre. — L'oxydule de cuivre se prépare de différentes manières. Plusieurs procédés peuvent être employés, mais ils sont tous incommodes ou dispendieux.

On obtient sans difficulté, d'après M. Malaguti, le sous-oxyde de cuivre en faisant fondre ensemble, à une douce chaleur, 100 parties de sulfate de cuivre et 57 parties de carbonate de soude cristallisé; on chauffe jusqu'à ce que la masse se soit solidifiée : on la pulvérise et l'on y mêle exactement 25 parties de limaille de cuivre; on l'entasse dans des creusets qu'on chauffe jusqu'au rouge blanc en soutenant cette température pendant vingt minutes. On pulvérise la matière refroidie, puis on la lave. Le résidu forme le protoxyde de cuivre anhydre, d'un beau rouge, et d'autant plus beau qu'il est plus divisé et lavé.

L'oxydule de cuivre s'obtient encore en chauffant dans un creuset de terre fortement rougi, de la limaille de cuivre et du protoxyde de cuivre, en superposant par lits très-minces ces deux matières; l'oxyde qui se produit se présente sous forme de petites paillettes transparentes.

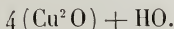
Quand on chauffe au rouge, dans un creuset de terre, du chlorure de cuivre avec du carbonate de soude, on obtient une masse amorphe qui, reprise par l'eau pour séparer le carbonate de soude en excès, laisse déposer une poudre rouge cristalline d'oxydule de cuivre.

Si l'on dissout parties égales de sucre de raisin et de sulfate de cuivre, et qu'on traite par la potasse jusqu'à la dissolution complète du précipité qui s'est formé d'abord, la liqueur soumise à l'ébullition laisse déposer une poudre cristalline qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à plusieurs reprises.

L'oxydule de cuivre bien sec ne s'altère pas à l'air, à la température ordinaire; mais à la chaleur rouge, il absorbe de l'oxygène et se transforme en protoxyde de cuivre.

On l'obtient à l'état d'hydrate, en décomposant par la potasse le sous-chlorure de cuivre. Les flocons jaunes qui se déposent absorbent promptement l'oxygène atmosphérique. Sous l'influence

des acides, il se forme un sel de protoxyde et du cuivre métallique ; l'ammoniaque le dissout en donnant un liquide incolore, qui se colore vivement en bleu par lé contact de l'air. La formule de cet hydrate est



$$4(Cu^2O) + HO.$$

C'est à la présence de l'oxydule de cuivre dans les flux vitreux qu'est due la couleur rouge-rubis que prennent ces matières dans quelques circonstances particulières.

Protoxyde de cuivre. — Le protoxyde de cuivre se prépare à l'état pur par un procédé très-simple ; on dissout le cuivre dans l'acide nitrique. on évapore la dissolution jusqu'à siccité, puis on calcine fortement le résidu dans un creuset. C'est une poudre noire, sans éclat et difficilement fusible, facilement réductible par l'hydrogène et le carbone. Ainsi préparé, le protoxyde de cuivre est anhydre. Sa composition correspond à la formule

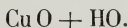


$$CuO.$$

On l'obtient à l'état de cristaux très-purs en chauffant au rouge 1 partie de protoxyde de cuivre et 6 parties de potasse caustique. La masse, refroidie lentement, puis reprise par l'eau, donne des cristaux qui possèdent un grand éclat métallique.

Le protoxyde de cuivre se prépare à l'état d'hydrate, lorsqu'on précipite par la potasse un sel de cuivre ; le précipité bleu-gris qui se forme s'altère rapidement à l'air : chauffé même au sein de l'eau, sa couleur change ; il devient noir et anhydre. L'ammoniaque le dissout avec une coloration bleu céleste très-caractéristique.

Le protoxyde de cuivre hydraté peut être représenté par la formule



$$CuO + HO.$$

Il est la base des verts et des bleus employés pour colorer les vernis plombeux qu'on applique sur les poteries grossières vernissées au plomb.

Sulfures de cuivre. — Le soufre forme avec le cuivre deux combinaisons :

Le sous-sulfure Cu^2S, qui correspond à l'oxydule ;

Le sulfure CuS, qui correspond au protoxyde CuO.

Sous-sulfure de cuivre. — Ce composé se forme, lorsqu'on fait fondre ensemble du soufre et de la limaille de cuivre. Le métal pro-

duit avec incandescence une masse grisâtre à reflets métalliques; il est plus fusible que le cuivre métallique.

On prépare ce même sulfure en triturant dans un mortier 1 partie de fleur de soufre et 2 parties de cuivre très-divisé, provenant de la réduction par l'hydrogène de l'oxyde de cuivre.

La nature présente quelquefois ce sulfure tout formé, tantôt pur et tantôt en combinaison avec le sulfure de fer; il constitue, dans ce cas, la pyrite de cuivre ou *cuivre panaché*.

Protosulfure de cuivre. — Un courant d'hydrogène sulfuré précipite, de la dissolution d'un sel de cuivre, un sulfure qui a pour formule



$$CuS.$$

C'est un précipité noir, facilement oxydable. La chaleur le dédouble en soufre et sous-sulfure de cuivre.

Chlorures de cuivre. — Le chlore forme avec le cuivre deux combinaisons qui correspondent l'une à l'oxydule, c'est le sous-chlorure, et l'autre au protoxyde, c'est le protochlorure.

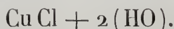
Sous-chlorure de cuivre. — Lorsqu'on ajoute au protochlorure de cuivre un peu d'acide chlorhydrique et qu'on le mêle avec de la limaille de cuivre, à l'abri du contact de l'air, il se forme des cristaux grenus blancs. On obtient le même chlorure, mais coloré, c'est-à-dire brunâtre, lorsqu'on chauffe le protochlorure $ClCu$; il se dégage du chlore, il reste un chlorure qui a pour formule



$$ClCu^2.$$

Ce chlorure est peu soluble dans l'eau; l'acide chlorhydrique concentré le dissout en donnant une liqueur brune que l'eau précipite en blanc. La dissolution ammoniacale est incolore, mais très-avide d'oxygène.

Protochlorure de cuivre. — Lorsqu'on dissout le cuivre dans l'eau régale ou l'oxyde dans l'acide chlorhydrique, on obtient une dissolution verte qui laisse déposer des cristaux de même couleur sous forme d'aiguilles très-fines. Ils retiennent 2 équivalents d'eau: leur formule est donc

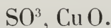


$$CuCl + 2(HO).$$

Il sont très-solubles dans l'alcool. Ce sel, soumis à l'action de la chaleur, fond d'abord dans son eau de cristallisation, puis se dé-

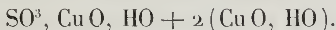
compose en perdant du chlore : l'ammoniaque le colore immédiatement en bleu céleste.

Sulfate de cuivre. — Lorsqu'on traite par l'acide sulfurique concentré le cuivre métallique et pur, il se dégage de l'acide sulfureux en même temps que du sulfate de cuivre se dépose pendant la réaction sous forme de cristaux colorés qui contiennent 1 équivalent d'eau. On reprend par l'eau, puis on fait cristalliers; les cristaux bleus retiennent 5 équivalents d'eau, quand ils se précipitent au sein d'une dissolution bouillante et concentrée. Ce sel porte dans le commerce le nom de *vitriol bleu;* il s'effleurit à l'air : la dessiccation le transforme en une masse blanche anhydre. Sous l'influence d'une chaleur plus intense, l'acide sulfurique se dégage : il a pour formule



$$SO^3, CuO.$$

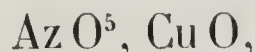
Mis en digestion avec une certaine quantité d'hydrate de protoxyde de cuivre, il donne un précipité formé de sous-sulfate de cuivre qui a pour formule



$$SO^3, CuO, HO + 2(CuO, HO).$$

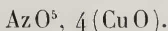
Le sulfate de cuivre forme avec la potasse, l'ammoniaque et d'autres oxydes métalliques des sels doubles qui cristallisent avec facilité.

Azotate de cuivre. — La préparation de ce sel est excessivement simple : on traite le métal par l'acide azotique; la liqueur bleue qui se forme, soumise à l'évaporation, laisse déposer des cristaux qui retiennent 3 ou 6 équivalents d'eau, suivant la température à laquelle ils se dévéloppent. La chaleur le décompose en oxyde noir; il contient équivalents égaux d'oxyde de cuivre et d'acide azotique : sa formule est



$$AzO^5, CuO,$$

mais la chaleur le transforme en un sous-azotate



$$AzO^5, 4(CuO).$$

Carbonates de cuivre. — L'oxyde de cuivre et l'acide carbonique forment plusieurs composés différents : les uns sont hydratés, les autres ne le sont pas.

Lorsqu'on verse une dissolution d'un carbonate alcalin dans

une dissolution de sulfate de cuivre, on obtient un précipité gélatineux bleu clair, qui se change au bout de quelque temps en une poudre cristalline verte. La composition de ce sel correspond à la formule



$$CO^2,\ 2(CuO) + HO.$$

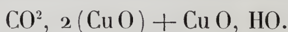
Le précipité bleu gélatineux en diffère parce qu'il contient plus d'eau. Par l'ébullition en présence de la liqueur, il se forme une poudre brune d'oxyde de cuivre anhydre. La peinture à l'huile emploie ce composé sous le nom de *vert minéral*.

La nature présente plusieurs carbonates de cuivre : le *bleu de montagne* et la *malachite* doivent en effet leur coloration aux hydrocarbonates de cuivre qui les forment.

Le bleu de montagne, exploité longtemps comme minerai de cuivre, forme souvent de beaux cristaux bleus; on le réduit en poudre pour l'employer comme couleur ou pour les papiers peints. On le désigne sous le nom de *cendres bleues naturelles*.

Lorsqu'on calcine un mélange de chaux, de sable et de battitures de cuivre, on obtient une poudre bleue qui constitue les *cendres bleues artificielles*.

Le bleu de montagne pur et cristallisé correspond à la formule



$$CO^2,\ 2(CuO) + CuO,\ HO.$$

La *malachite* se présente sous forme de masses concrétionnées vertes, souvent très-compactes et d'un volume considérable, veinées de teintes plus ou moins foncées, que le poli rehausse d'un grand éclat; la formule



$$CO^2,\ CuO + CuO,\ HO$$

représente la composition de la malachite.

Silicates de cuivre. — L'oxyde de cuivre se combine en proportions très-variées avec l'acide silicique; par voie de fusion, il forme des masses vitreuses vertes.

On trouve dans la nature un silicate de cuivre cristallisé dont la composition peut être représentée par la formule



$$2(SiO^3),\ 3(CuO) + 3(HO).$$

A l'état de silicate d'*oxydule*, le cuivre fournit un verre opalin coloré de teintes variant du rouge sang au rose rubis. A l'état de

silicate de protoxyde de cuivre, il forme des teintes bleues ou vertes suivant la nature du verre au sein duquel il est dissous. Au surplus, les colorations que le cuivre peut communiquer aux verres sont excessivement variables : en fondant de la chaux, du feldspath et du protoxyde de cuivre dans le four à porcelaine, j'ai préparé des verres qui, par places, étaient colorés en jaune citron, en jaune orangé, en rouge et en brun. Il est impossible de dire, quant à présent, si des différences d'oxydation du métal correspondent à chacune des nuances, ou si la modification ne réside pas simplement dans des différences d'état moléculaire.



DIXIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

Mercure; oxydes, sulfures, chlorures de mercure; sels d'oxydule de mercure; sels de protoxyde de mercure. — Argent; oxydes, sulfure, chlorure d'argent; sels d'argent; azotate, sulfate. — Or; oxydes, sulfures; chlorures d'or; pourpre de Cassius; sels d'or. — Platine; oxydes, chlorures de platine; sels de protoxyde de platine; sels de bioxyde de platine. — Iridium; oxydes, chlorures d'iridium.

SUITE DES MÉTAUX.

MERCURE ET SELS DE MERCURE.

On fait usage de mercure dans la décoration des poteries. Les sels de mercure, au minimum d'oxydation, absorbent l'oxygène avec avidité et sont des réducteurs énergiques. L'or, à l'état de chlorure, est ramené promptement à l'état d'or métallique, lorsqu'on le met en contact, à l'état de dissolution, avec le nitrate d'oxydule de mercure.

Le mercure, à cause même des propriétés vénéneuses sous lesquelles il se présente dans les laboratoires, doit être étudié d'une manière spéciale.

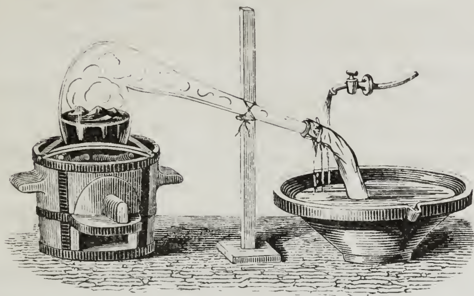
Mercure métallique. — Le mercure, qui se rencontre quelquefois dans la nature à l'état libre, s'y trouve principalement à l'état de sulfure; on le nomme *cinabre*. Le chlorure de mercure existe aussi quelquefois à l'état natif.

Tel que le commerce le livre aux consommateurs, le mercure est presque pur; il ne contient que quelques métaux étrangers, dont on le sépare, soit en le faisant distiller, soit en le traitant par l'acide azotique étendu.

Lorsqu'on ne doit distiller que de petites portions de métal, on adapte au col d'une cornue de verre, dans laquelle on verse le mercure impur, un nouet qui plonge dans l'eau d'une terrine. Le métal se volatilise et se condense complétement. La *fig.* 42 explique la manière dont il faut disposer l'expérience. Lorsqu'on veut distiller

une quantité notable de métal, on se sert d'une bouteille en fer forgé

Fig. 42.



dont on fait usage pour le transport du mercure; on adapte à l'orifice de cette bouteille un canon de fusil recourbé qu'on y fixe à l'aide d'un pas de vis; un *nouet* imbibé d'un filet d'eau froide et plongeant dans une terrine pleine d'eau, fixé sur le canon de fusil, fait l'office de condensateur et permet de recueillir la totalité des vapeurs mercurielles. La distillation, qui ne s'opère que par soubresauts, ne donne pas un métal toujours pur; quelques globules peuvent être chassés dans le condensateur, et des traces des métaux qui souillent le mercure peuvent être entraînées par la vapeur formée. Pour obtenir du mercure parfaitement pur, on traite le mercure distillé par une petite quantité d'acide azotique étendu, d'acide chlorhydrique, de chlorure de mercure ou de perchlorure de fer. Lorsqu'on opère la purification au moyen de l'acide azotique, on chauffe légèrement à 50 ou 60 degrés le mercure et l'acide : pour mettre en contact toutes les parties du métal avec l'acide, on le remue continuellement; il se forme bientôt une croûte cristalline qui recouvre la surface du mercure, et qui contient les azotates des métaux étrangers à ce métal. On enlève cette croûte et, par des lavages à l'eau froide, on en fait disparaître les dernières traces. Lorsque le mercure n'est souillé que par de l'oxyde de mercure, il suffit de l'agiter avec de l'acide sulfurique, de le laisser en contact avec cet acide pendant quelques jours, puis enfin de le laver à grande eau.

A l'état de pureté, le mercure est un métal liquide à la température ordinaire; solide à — 40 degrés, il prend l'aspect de l'argent, il

est malléable, sa cassure est cristalline; il bout à 350 degrés, mais il émet des vapeurs à la température ordinaire. Dans ces conditions, l'oxygène l'attaque à la longue et le transforme en oxyde; à la température de l'ébullition, l'altération est plus prompte, il se forme de l'oxyde rouge.

Le chlore attaque le mercure, même à froid; à chaud, la réaction est très-vive et le mercure brûle avec flamme.

L'acide azotique dissout le mercure sous forme d'azotate de mercure.

L'acide sulfurique concentré se décompose en acide sulfureux, en même temps qu'il se forme du sulfate de mercure.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus sont sans action sensible.

Le poids de l'équivalent du mercure est égal à 100, l'hydrogène pesant 1.

Oxydes de mercure. — Le mercure se combine avec l'oxygène en diverses proportions : on connaît l'oxydule de mercure Hg^2O et l'oxyde de mercure ou protoxyde HgO; ce dernier corps a été nommé pendant longtemps *deutoxyde de mercure*.

Oxydule de mercure. — Lorsqu'on verse goutte à goutte, dans une dissolution de potasse caustique, une dissolution récemment préparée d'azotate d'oxydule de mercure, tant que la liqueur n'a pas de réaction acide, il se sépare un précipité vert-noirâtre foncé qu'on peut laver à l'eau tiède et qu'il faut sécher sans élever la température. Ce même composé se forme lorsqu'on remplace la potasse caustique par un mélange de 1 partie d'ammoniaque dans 12 parties d'alcool. L'oxydule ainsi préparé diffère du premier en ce qu'il est d'un noir pur.

A la lumière diffuse et sous l'influence de la température ordinaire, cet oxyde se détruit; il en résulte du protoxyde de mercure et du mercure métallique. La radiation solaire et la température de 100 degrés le décomposent rapidement.

Protoxyde de mercure. — L'air atmosphérique en agissant à la température de l'ébullition transforme le mercure en oxyde rouge de mercure; ce procédé, qui donne de l'oxyde de mercure très-pur de la couleur de la brique pilée, n'en fournit que de petites quantités. La décomposition de l'azotate de mercure par une chaleur ménagée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs ni-

treuses, laisse comme résidu ce même oxyde également très-pur, d'une belle couleur rouge. On l'obtient par voie humide en précipitant, par la potasse caustique ou la soude en léger excès, une dissolution d'azotate ou de protochlorure de mercure; dans ce dernier état, il est jaune-orangé. Sous ces trois formes la cohésion de l'oxyde de mercure n'est pas la même : l'oxyde précipité s'attaque à froid par le chlore, et l'acide oxalique, qui n'attaque que difficilement l'oxyde rouge, même à chaud, le dissout instantanément. Une dissolution alcoolique de protochlorure de mercure convertit en oxychlorure noir le précipité jaune dès qu'on le chauffe; elle reste sans action sensible sur l'oxyde rouge.

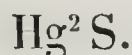
La chaleur détruit l'oxyde de mercure même au contact de l'air; il se forme de l'oxygène et du mercure métallique. Le protoxyde de mercure a pour formule



$$HgO.$$

Sulfure de mercure. — Le soufre forme avec le mercure deux combinaisons qui correspondent aux oxydes : le sulfure Hg^2S, et le protosulfure correspondant au protoxyde HgS.

Sous-sulfure de mercure. — Lorsqu'on verse goutte à goutte de l'acide sulfhydrique dans une dissolution d'un sel d'oxydule de mercure, il se forme un précipité noir qui, lavé et desséché, se représente par la formule



$$Hg^2S.$$

Ce sulfure, soumis à l'action de la chaleur, se décompose, comme l'oxydule de mercure, en protosulfure de mercure et mercure métallique.

Protosulfure de mercure. — Lorsqu'au lieu d'employer dans la préparation du sulfure de mercure une dissolution d'un sel d'oxydule de mercure, on fait usage d'un sel de protoxyde, on obtient d'abord un composé du sel avec le sulfure formé, mais on a finalement un sulfure noir pulvérulent dont la composition se représente exactement par la formule



$$HgS.$$

L'acide azotique l'attaque; il se forme de l'azotate de mercure avec dépôt de soufre.

Tel qu'on le rencontre dans la nature, ce sulfure est rouge; on

le nomme *cinabre :* il est volatil sans décomposition. Le sublimé prend la forme d'une masse fibreuse d'un violet intense qu'on peut produire artificiellement en mélangeant au mortier 1 partie de soufre et 6 parties de mercure; on remue jusqu'à ce que la combinaison s'effectue avec lumière et chaleur. On enlève l'excès de soufre par volatilisation, et on sublime de nouveau pour obtenir ce corps avec une teinte plus pure.

Le *vermillon* que le commerce livre aux consommateurs n'est encore que du sulfure de mercure préparé par voie humide. On prend 300 parties de mercure et 114 parties de soufre, qu'on mélange avec 75 parties de potasse caustique dissoutes dans 450 parties d'eau distillée; on broie pendant environ trois heures pour activer la sulfuration : c'est après ce broyage qu'on verse sur le sulfure noir de mercure la potasse dissoute et dont on élève la température jusqu'à 45 degrés. La coloration passe d'abord au rouge brun et s'éclaircit ensuite rapidement; lorsque la teinte est d'un rouge vif, on lave par décantation le mélange, qui doit être séché promtement.

Au contact de l'air, le cinabre se décompose, sous l'influence de la chaleur, en mercure qui se condense, et en acide sulfureux qui se dégage.

L'hydrogène, le charbon et plusieurs métaux le transforment en mercure métallique.

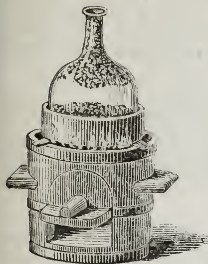
La préparation du mercure repose sur la décomposition du sulfure de ce métal par les agents que nous venons d'indiquer.

Chlorures de mercure. — On connaît deux combinaisons du chlore avec le mercure : le sous-chlorure Hg^2Cl, et le protochlorure $HgCl$.

Sous-chlorure de mercure. — Le sous-chlorure est nommé dans les pharmacies *mercure doux* ou *calomel;* il se prépare en versant de l'azotate d'oxydule de mercure dans une dissolution de chlorure de sodium aiguisée d'acide chlorhydrique : le précipité blanc qu'on obtient est mis en digestion pendant quelque temps avec la liqueur surnageante et lavé par l'eau bouillante. Il se forme la même combinaison lorsqu'on broie 4 parties de protochlorure de mercure et 3 parties de mercure métallique : on ajoute au mélange, pendant la trituration. un peu d'alcool qui s'oppose à l'entraînement mécanique des poussières de protochlorure de mercure. On introduit

ensuite le mélange dans une fiole à fond plat qu'on dispose sur un bain de sable, comme l'indique la *fig.* 43. Le sublimé se condense sur les parties les moins échauffées.

Fig. 43.



Le mélange qui précède peut être remplacé par du sulfate d'oxydule de mercure et du sel marin; il se fait du sulfate de soude, et du sous-chlorure de mercure qui se volatilise et se condense sans modification dans l'appareil.

Les pharmacies livrent, sous le nom de *calomel à la vapeur*, le sous-chlorure de mercure en poudre impalpable, obtenu par la condensation subite des vapeurs mercurielles au moyen de la vapeur d'eau. On lave à l'eau froide la poussière précipitée pour la débarrasser du sublimé corrosif qui pourrait la souiller.

Lorsque le sous-chlorure de mercure se condense en masses cristallines, il affecte la forme de prismes carrés terminés par des sommets à quatre faces. La lumière solaire le noircit. Sa densité est égale à 6,5 ; il est peu soluble dans l'eau. Une partie d'acide chlorhydrique dans 250,000 parties donne encore un précipité sensible dans un sel d'oxydule de mercure. L'acide chlorhydrique concentré le décompose, à la température de l'ébullition, en protochlorure et mercure métallique.

Protochlorure de mercure. — Le *sublimé corrosif* des chimistes des anciennes écoles est le protochlorure de mercure, quel que soit le procédé dont on ait fait usage pour le préparer. Lorsqu'on verse dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure bouillante et concentrée de l'acide chlorhydrique concentré, le dépôt qui s'est formé d'abord se redissout quand on a versé dans la liqueur un nouveau volume d'acide chlorhydrique : le refroidissement abandonne de beaux cristaux de protochlorure de mercure.

Le procédé le plus simple pour obtenir le protochlorure de mercure consiste à décomposer à sec par le sel marin le sulfate de protoxyde de mercure; sous l'influence de la chaleur, le protochlorure se sublime, puis se condense dans les parties froides du ballon, et le sulfate de soude reste sous forme de résidu. Cette

préparation est donc identique à celle du sous-chlorure que nous avons donnée plus haut.

Le protochlorure de mercure est inaltérable à l'air; sa densité est égale à 6,5. Il est très-vénéneux; sa vapeur est délétère : il ne faut donc le préparer et le manier qu'avec la plus grande prudence et sous des hottes à tirage actif; il fond à 260 degrés et bout vers 295. Sa vapeur est incolore; elle possède une densité égale à 9,4.

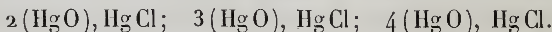
Le sublimé corrosif, en présence de matières organiques, telles que la gomme, l'alcool, les huiles essentielles, se décompose sous l'influence de la radiation solaire; il se transforme en sous-chlorure de mercure.

L'acide sulfurique ne l'altère pas; l'acide azotique le dissout: la dissolution cristallise par évaporation sans altération. L'acide chlorhydrique liquide et bouillant en dissout des quantités considérables qui cristallisent par refroidissement avec l'aspect nacré; les cristaux s'effleurissent à l'air en perdant leur eau de cristallisation.

L'eau, l'alcool et l'éther dissolvent le sublimé corrosif; l'éther l'enlève aux dissolutions aqueuses.

Oxychlorures de mercure. — On connaît des combinaisons d'oxyde et de chlorure de mercure qui se forment dans certaines circonstances.

Lorsqu'on verse des alcalis caustiques ou carbonatés dans une dissolution de sublimé corrosif, on obtient des composés très-variables suivant les proportions des substances en présence. Avec les alcalis en excès, on obtient de l'oxyde jaune ou de l'oxyde rouge de mercure; mais en employant les alcalis en proportions plus faibles et variables, on obtient des précipités, tantôt gris, tantôt rouges ou violacés, qui sont des oxychlorures dont la composition se représente par les formules



$$2(HgO), HgCl; \quad 3(HgO), HgCl; \quad 4(HgO), HgCl.$$

On obtient des oxychlorures analogues en faisant bouillir de l'oxyde de mercure avec une dissolution de protochlorure de mercure.

Sulfate d'oxydule de mercure. — Lorsqu'on traite par l'acide sulfurique l'azotate d'oxydule de mercure, il se forme un précipité blanc qui est du sulfate d'oxydule de mercure. Ce

sel est peu soluble dans l'eau ; il faut 300 parties d'eau bouillante pour en dissoudre une seule. L'acide sulfurique agit directement sur le mercure pour former ce sel ; mais il faut modérer l'élévation de température pour éviter la formation du sulfate de protoxyde.

Azotate d'oxydule de mercure. — L'acide azotique forme avec l'oxydule de mercure plusieurs combinaisons.

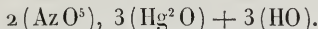
Azotate neutre d'oxydule de mercure. — On obtient ce sel en dissolvant à froid du mercure en grand excès dans l'acide azotique ; il se forme au bout de quelque temps de gros cristaux d'azotate d'oxydule de mercure qui ont pour formule



$$AzO^5, Hg^2O + 2(HO).$$

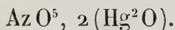
Ce sel est soluble dans une petite quantité d'eau ; une plus grande quantité le décompose en un sel acide soluble et en sel basique insoluble.

Azotate basique d'oxydule de mercure. — Ce sel se prépare en faisant réagir l'acide azotique sur un très-grand excès de mercure métallique à la température ordinaire. La surface du métal se recouvre de gros cristaux prismatiques dont la composition correspond à la formule



$$2(AzO^5), 3(Hg^2O) + 3(HO).$$

Azotate bibasique de mercure. — On forme ce sel lorsqu'on traite par l'eau tiède les azotates qui précèdent ; il se dépose sous forme d'une poudre blanche, altérée par l'azotate de protoxyde. Pour l'obtenir à l'état de pureté complète, il est préférable de traiter à chaud l'acide azotique par le mercure jusqu'à saturation ; les cristaux jaunes qui se forment ont pour formule



$$AzO^5, 2(Hg^2O).$$

Le sel marin en dissolution concentrée permet de distinguer l'azotate neutre de l'azotate basique. L'azotate neutre donne un précipité blanc de sous-chlorure Hg^2Cl. L'azotate basique forme un dépôt grisâtre contenant de l'oxydule de mercure et du sous-chlorure.

Les azotates d'oxydule servent à la préparation de l'or, lorsqu'on veut l'obtenir en poudre pour la décoration des poteries.

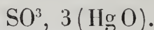
Sulfate de mercure. — L'acide sulfurique forme avec le protoxyde de mercure plusieurs combinaisons.

Sulfate de protoxyde de mercure. — Pour préparer ce sel on mêle 4 parties de mercure et 5 parties d'acide sulfurique qu'on chauffe jusqu'à ce que tout le mélange se soit transformé complétement en une matière blanche cristalline; on chauffe jusqu'à ce qu'il dégage des vapeurs d'acide sulfurique. Ce sel cristallise en aiguilles blanches déliquescentes, qu'on peut chauffer jusqu'au rouge sombre sans leur faire subir d'altération; il devient jaune, puis brun; mais, par le refroidissement, il reprend sa coloration primitive. Il a pour formule



$$SO^3, HgO.$$

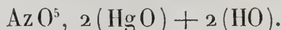
Sulfate de protoxyde de mercure basique. — L'eau décompose le sulfate neutre, et lorsqu'on laisse l'action se produire pendant un temps suffisant, il se dépose une poudre jaune-citron qui est connue sous le nom de *turbith minéral*, et qui a pour formule



$$SO^3, 3(HgO).$$

Azotate de protoxyde de mercure. — L'acide azotique forme avec le protoxyde de mercure plusieurs combinaisons.

Azotate basique de protoxyde de mercure. — Lorsqu'on fait dissoudre le protoxyde de mercure dans l'acide azotique en excès et qu'on évapore doucement le liquide, en terminant l'évaporation sous une cloche au-dessus de la chaux ou de l'acide sulfurique, il se dépose au bout d'un temps plus ou moins long des cristaux assez volumineux; ces mêmes cristaux apparaissent dans l'acide provenant de la concentration de l'acide azotique dans lequel on a fait dissoudre, à la température de l'ébullition, du mercure métallique. Ces cristaux ont pour formule



$$AzO^5, 2(HgO) + 2(HO).$$

Azotate neutre de protoxyde de mercure. — La liqueur sirupeuse qui surnage les cristaux possède une composition constante; elle peut être considérée comme de l'azotate neutre



$$AzO^5, HgO + 2(HO).$$

Azotate tribasique de protoxyde de mercure. — L'eau décompose les deux sels précédents qui laissent déposer à son contact

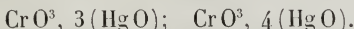
un précipité blanc insoluble d'azotate de mercure



$$AzO^5, 3(HgO) + HO.$$

L'équivalent d'eau se dégage sous l'influence de la chaleur.

Chromate de protoxyde de mercure. — Le protoxyde de mercure forme avec l'acide chromique deux combinaisons qui ont pour formule



$$CrO^3, 3(HgO); \quad CrO^3, 4(HgO).$$

Chromate tribasique de mercure. — Le chromate tribasique se produit lorsqu'on fait bouillir le bichromate de potasse avec la modification jaune de protoxyde de mercure, ou bien en versant de l'azotate de protoxyde dans une dissolution de chromate de potasse. Le précipité qui se forme est rouge-brique.

On obtient l'autre combinaison de chromate en faisant bouillir avec le bichromate la variété rouge d'oxyde de mercure. Les chromates de mercure chauffés au rouge se décomposent par la chaleur; il distille du mercure, et le résidu fixe est composé de sesquioxyde de chrome.

C'est sur cette propriété qu'est fondé l'un des procédés de la préparation de l'oxyde de chrome; on tire parti de la décomposition du chromate de mercure préparé par précipitation.

ARGENT ET SELS D'ARGENT.

Les métaux que nous allons étudier encore sont nommés métaux précieux; leur caractère propre est de posséder un grand éclat, d'être généralement malléable, et d'avoir une valeur considérable: l'ornementation des poteries en fait une consommation d'une certaine importance.

Argent métallique. — L'argent, à l'état de pureté, est blanc; il acquiert par le polissage un éclat des plus remarquables. Après l'or, c'est le plus malléable et le plus ductile des métaux; sa ténacité est assez grande, car un fil de $0^m,002$ ne rompt que sous un poids de 85 à 90 kilogrammes.

L'argent fond vers 1,000 degrés; il cristallise en octaèdres réguliers, quand le refroidissement est lent et qu'on décante après avoir percé la croûte qui surmonte la masse en fusion pour enlever les parties encore liquides. L'argent ne se volatilise que difficilement; cependant il éprouve une perte sensible lorsqu'on le

maintient pendant quelque temps à la température d'une bonne forge. Une chaleur plus intense le volatilise; il donne des vapeurs d'une belle couleur verte.

L'argent conserve son éclat même à l'air humide, mais pourvu que cet air ne contienne pas de vapeurs d'acide sulfhydrique; dans ce cas, il noircit. Même à la chaleur rouge, l'argent ne s'oxyde pas, mais, au delà de son point de fusion, il absorbe l'oxygène; il se fait une véritable dissolution de l'oxygène dans l'argent liquide: par le refroidissement, cet oxygène se dégage tumultueusement; une faible proportion d'or fait perdre à l'argent cette propriété.

L'argent ne s'oxyde pas non plus, même au rouge, en présence de la potasse et des azotates alcalins. Il résiste, dans ces conditions, où le platine serait promptement attaqué.

L'acide chlorhydrique n'exerce aucune action sur l'argent, même à la température de l'ébullition, à moins toutefois qu'il ne soit extrêmement divisé. L'acide sulfurique étendu ne l'attaque pas davantage, mais cet acide concentré forme, avec l'aide de la chaleur, du sulfate d'argent, qui se dépose sous forme d'une poudre blanche; de l'acide sulfureux se dégage.

L'acide azotique dissout l'argent, même à froid; ce métal disparaît, en même temps qu'il se dégage du bioxyde d'azote qui, au contact de l'air, se transforme en vapeurs rutilantes. L'azotate d'argent cristallise par refroidissement.

L'acide sulfhydrique l'altère rapidement et le noircit; il se forme du sulfure d'argent. Les chlorures l'attaquent aussi; le sel marin forme du chlorure d'argent, surtout quand la surface est légèrement ternie.

Pour obtenir l'argent en poudre propre à la décoration de la porcelaine, on traite le chlorure d'argent par le zinc métallique, l'eau et l'acide sulfurique. On lave avec l'acide sulfurique tant qu'il reste du zinc non dissous, puis on fait sécher.

On peut encore précipiter l'argent au moyen d'une lame de cuivre plongée dans une dissolution d'azotate d'argent.

L'équivalent de l'argent pèse 108.

Oxydes d'argent. — L'argent forme avec l'oxygène trois combinaisons : le sous-oxyde Ag^2O, le protoxyde AgO et le bioxyde AgO^2. Nous ne nous occuperons que du protoxyde, qui joue le rôle d'une base énergique.

Protoxyde d'argent. — Lorsqu'on décompose par la potasse caustique l'azotate d'argent, on obtient un précipité brun clair qui perd son eau d'hydratation par dessiccation, soit dans le vide, soit à l'aide d'une chaleur ménagée.

Anhydre, le protoxyde d'argent est un corps pulvérulent de couleur olive foncée; il est légèrement soluble dans l'eau: sa dissolution possède une réaction légèrement alcaline. C'est une base puissante dont les affinités se rapprochent de celles des alcalis et du protoxyde de plomb : il forme des sels cristallisables avec les acides les plus énergiques; mais, à l'état isolé, la lumière solaire et la chaleur le réduisent à l'état d'argent métallique.

L'ammoniaque dissout le protoxyde d'argent, et l'évaporation laisse déposer une poudre noire d'une constitution incertaine encore, d'un maniement dangereux, car elle détone violemment, soit par un choc brusque, soit par une légère élévation de température.

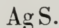
Sulfures d'argent. — Le soufre s'unit facilement à l'argent; la combinaison s'effectue soit directement, soit par précipité.

Par la fusion du soufre et de l'argent, le sulfure peut cristalliser; préparé par l'acide sulfhydrique versé dans un sel d'argent, il se forme une poudre noire amorphe. Sous l'influence d'une température convenable, ce sulfure fond et se transforme en une masse cristalline. Sa densité est de 7,2. On le trouve tout formé dans la nature.

L'air, sous l'influence de la chaleur, le transforme en argent métallique; le soufre se brûle à l'état d'acide sulfureux.

Les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique, s'emparent de l'argent à la température de l'ébullition : le sel marin et d'autres chlorures forment du chlorure d'argent à l'aide de la chaleur.

Le sulfure d'argent correspond au protoxyde d'argent. Il a pour formule



$$AgS.$$

Il forme avec les sulfures acides des sulfosels.

La nature présente tout formés les sulfures doubles d'antimoine et d'argent $3(AgS), Sb^2S^3$, et le sulfure double d'arsenic et d'argent $3(AgS), AsS^3$.

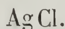
Chlorure d'argent. — On prépare facilement le chlorure d'argent par double décomposition; il suffit de mettre en présence

d'une dissolution d'un chlorure soluble une dissolution d'un sel d'argent. C'est un précipité blanc, caillebotté, très-pesant, qui se réunit par l'agitation et qui ne se dissout pas dans l'acide azotique. La lumière diffuse le colore d'abord en bleu, puis en violet et enfin en noir. Les rayons solaires déterminent très-rapidement ces modifications profondes. Le chlorure d'argent fond vers 400 degrés en prenant l'aspect de la corne. C'est au chlorure d'argent fondu que les chimistes des anciennes écoles donnaient le nom de *lune cornée*. Il résiste à l'action, même aidée de la chaleur, de l'oxygène et du carbone; mais l'hydrogène le réduit avec facilité. Le fer et le cuivre le décomposent à sec à la température ordinaire; le zinc le ramène, en présence de l'eau rendue légèrement acide par l'acide sulfurique, à l'état d'argent métallique.

Le chlorure d'argent seul n'est employé que pour la coloration en jaune du verre ou du cristal. En fabrication de couleurs vitrifiables, son usage se borne à quelques applications seulement; mais, comme elles sont délicates, nous croyons utile d'entrer dans quelques détails au sujet des précautions qu'il faut prendre dans sa préparation. Le chlorure d'argent ne sert que pour faire les carmins et les pourpres tirés de l'or; il n'entre dans la composition d'aucune autre couleur, mais ses qualités ont sur la richesse et la beauté des tons de celle-ci une influence qu'on ne saurait se dissimuler quand on a tenté les moindres essais.

Le moyen qui réussit le mieux jusqu'à présent est le suivant : On prend de l'argent métallique, et dans ce cas l'argent monnayé peut convenir; on le dissout dans l'acide azotique. Quand la dissolution est complète, on l'étend de beaucoup d'eau, puis on y verse de l'acide chlorhydrique; on laisse se déposer dans l'obscurité le précipité caillebotté qui s'est formé et qui consiste en chlorure d'argent pur : le cuivre allié à l'argent reste dans la liqueur. Lorsque le chlorure d'argent s'est complétement rassemblé au fond du vase, on décante et l'on ajoute de l'eau qu'on décante encore lorsque le dépôt s'est de nouveau réuni; on opère ainsi, en ayant soin de laisser le dépôt se faire dans l'obscurité, tant que l'eau que l'on rejette donne, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc, et par le prussiate jaune un dépôt purpurin. La présence du cuivre surtout, qui serait décelée par ce dernier réactif, aurait le grave inconvénient de salir la couleur : il est bon aussi, tant qu'on le

pourra, de n'employer que de l'eau distillée pour éviter d'introduire dans le carmin la chaux dont presque toutes les eaux ordinaires sont chargées. Lorsque le nitrate d'argent et le prussiate de potasse n'accusent plus la présence dans l'eau de lavage ni de l'acide chlorhydrique, ni du cuivre, on décante une dernière fois; enfin on sèche le chlorure à petit feu en l'enveloppant dans du papier à filtrer pour le garantir de l'action de la lumière qui le noircirait. Quand on ne l'emploie pas tout de suite, il est bon de le garantir de la lumière même diffuse. La composition du chlorure d'argent se représente par la formule



$$AgCl.$$

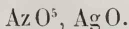
Le chlorure d'argent est insoluble dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide sulfurique, et dans les alcalis caustiques; mais il se dissout très-facilement dans l'ammoniaque : la dissolution l'abandonne, par évaporation spontanée, sous forme de petits cristaux cubiques, forme sous laquelle le chlorure d'argent se présente dans la nature.

La potasse et la soude caustique, sans action à froid, le décomposent à la température de l'ébullition; il se forme du chlorure qui reste dissous et de l'oxyde d'argent qui se précipite. Une dissolution sucrée mêlée de soude ou de potasse réduit l'argent à l'état métallique. Les chlorures alcalins en dissolvent à chaud des quantités notables qui déposent, par refroidissement, des composés cristallins.

L'hyposulfite de soude dissout facilement le chlorure récemment précipité.

Azotate d'argent. — Les azotates d'argent se préparent en traitant par l'acide azotique pur l'argent métallique et soumettant la liqueur à l'évaporation.

Azotate neutre d'argent. — Lorsqu'on fait réagir l'acide en excès, on obtient un sel qui cristallise en lames rhomboïdales, minces et transparentes, anhydres, dont la composition se représente par la formule



$$AzO^5, AgO.$$

On peut substituer à l'argent pur l'argent employé dans les arts, qui contient du cuivre. Le mélange d'azotate d'argent et d'azotate de cuivre, traité par la chaleur jusqu'à la température de la fusion,

abandonne l'oxyde de cuivre existant à l'état d'azotate de cuivr sans altération de l'azotate d'argent. La décomposition du sel d cuivre est complète, lorsqu'en reprenant par l'eau la masse fon due, l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque ne fait pas ap paraître la coloration bleu céleste caractéristique des sels de cuivre On laisse refroidir et l'on ajoute de l'eau pour séparer, avant d faire cristalliser, l'oxyde de cuivre par décantation.

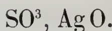
Ainsi, préparé l'azotate d'argent fond facilement ; il se prend par l refroidissement en une masse cristalline. Coulé dans de petites lin gotières en cuivre de forme cylindrique, il constitue la pierr infernale dont on fait usage en chirurgie pour brûler les chair baveuses.

La lumière et les matières organiques décomposent l'azotate d'ar gent avec dépôt d'argent métallique ; la dissolution de ce sel tach et noircit la peau.

Azotate basique d'argent. — Lorsqu'on fait bouillir une disso lution d'azotate neutre d'argent avec de l'argent très-divisé, te qu'on l'obtient par précipitation, on obtient par la dissolution d'un partie du métal des composés analogues à ceux que donne le plom dans des circonstances identiques.

Fig. 44.

SULFATE D'ARGENT. — L'argent métallique traité par l'a cide sulfurique bouillant et concentré se transforme en sul fate d'argent avec dégagement d'acide sulfureux ; la poudr blanche qui se forme a pour formule

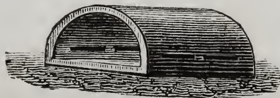


$$SO^3, AgO.$$



Ce sel est peu soluble et se prépare encore par double dé composition en traitant un sel d'argent par une dissolutio d'un sulfate soluble ; si l'on opère le mélange avec une dissolutio bouillante de sel d'argent, il se dépose, par le refroidissement, d petits cristaux prismatiques à peine solubles : l'eau bouillante e dissout à peine 0,01 de son poids.

Fig. 45.



Les sels d'argent, sulfate, chlorur et sulfure sont employés dans la pein ture sur verre pour colorer cette ma tière en jaune, surtout par applicatior On mêle ces sels avec du colcothar environ 8 parties de colcothar pour 1 de chlorure d'argent, pui

on fait cuire; l'oxyde de fer n'a pris aucune adhérence avec le verre si le feu n'a pas été trop vif, et le verre est teinté de jaune comme s'il eût été coloré dans la masse.

Fig. 46.



Lorsqu'on veut déterminer la pureté de l'argent, on le fait fondre avec du plomb en excès dans une coupelle (*fig.* 44). On expose la coupelle dans un moufle représenté *fig.* 45, qui fait partie d'un fourneau de coupelle (*fig.* 46). Le bouton qu'on trouve après l'opération ne contient que l'or et l'argent qui peuvent se trouver réunis. On verra plus loin comment on sépare, par voie humide, l'or et l'argent combinés dans le globule métallique.

OR ET SELS D'OR.

L'or est employé dans la décoration des poteries et principalement de la porcelaine, en raison de son éclat et de sa couleur : il sert à colorer le verre en rouge rubis, et les porcelaines en carmin, en pourpre, en violet : pur, il donne de la dorure jaune; en alliage avec l'argent, il fournit ce que l'on appelle l'*or vert*. Nous entrerons dans quelques détails au sujet de ses qualités et de ses divers usages.

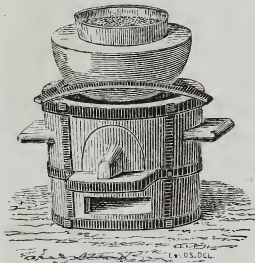
Or métallique. — Tel qu'on le rencontre dans le commerce, il n'est pas pur; il est allié soit au cuivre, soit à l'argent, qui lui donnent de la résistance. Dans les industries céramiques, il doit être dépouillé du cuivre qui, s'oxydant au feu, lui retirerait tout le mérite qu'il tire de son éclat, de sa couleur, de son inaltérabilité.

Pour le préparer dans un état convenable à la dorure des porcelaines, il faut opérer avec certaines précautions que nous croyons devoir placer ici.

On peut le retirer à l'état de pureté des monnaies ou des bijoux; on les dissout dans l'eau régale, puis on concentre la liqueur pour enlever l'excès d'acide. L'argent forme du chlorure d'argent qu'on

sépare par lévigation; on étend d'eau le chlorure d'or et celui de cuivre qui restent mêlés, et qu'on sépare au moyen de sulfate de protoxyde de fer. L'or se précipite alors sous forme d'une poudre brune qu'on laisse déposer : on décante le liquide surnageant formé de perchlorure de fer et d'un excès de sulfate de protoxyde du même métal. On lave à l'eau froide à plusieurs reprises; il se dépose, au sein des dernières eaux de lavage, de l'hydrate de peroxyde de fer qui se mélange avec l'or et qu'il faut éliminer : on y parvient par un dernier lavage à l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique. On lave encore à l'eau bouillante, tant que l'eau reste acide.

Fig. 47.



Il est indispensable de faire sécher la poudre d'or au-dessous de 100 degrés pour éviter que le métal ne se lamine sous l'action de la molette qui doit le réduire en poudre assez fine pour qu'on puisse le mettre au pinceau sur les pièces qu'il doit décorer. On opère la dessiccation de l'or précipité dans un bain-marie semblable à celui représenté *fig.* 47.

Lorsqu'on emploie la couperose verte pour précipiter l'or, ce métal est en poudre dense qui donne une dorure solide. Lorsqu'on veut obtenir une dorure plus légère, on remplace le sulfate de protoxyde de fer par le nitrate d'oxydule de mercure, qui laisse un dépôt d'or métallique, volumineux et plus brun que l'or précipité par la couperose. C'est de cet or, dit *au mercure*, que le commerce fait principalement usage pour la dorure des porcelaines, faïences, verres et cristaux.

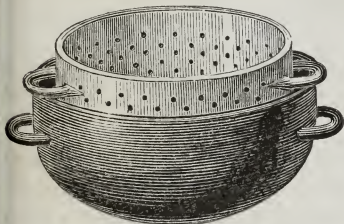
D'après M. Levol, lorsqu'on ajoute à la dissolution d'or dans l'eau régale un excès de chlorure d'antimoine dissous dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'eau, l'or se précipite au bout de quelques heures sous forme de petites lames cohérentes qui se réunissent rapidement.

Pour la dorure des objets céramiques, on évite avec soin la formation de ces petites lames qui se transforment en paillettes au moment du broyage, et qu'il n'est pas possible d'employer; il faut les séparer pour les dissoudre de nouveau : on les retire généralement en tamisant l'or en poudre.

Pour obtenir l'or pur sous forme de culot, on le prépare par l'un quelconque de tous ces procédés, puis on le fait fondre dans des creusets avec du nitre et du borax.

Il arrive fréquemment qu'on désire utiliser l'or dont on a fait usage pour décorer quelques pièces lorsqu'elles sont cassées Je pense que la méthode la plus commode consiste à placer de l'eau régale dans une bassine en grès, qu'on maintient à la température d'environ 60 à 80 degrés. Les pièces cassées sont mises dans une capsule de porcelaine percée de trous (*fig* 48), disposées de telle façon que les tessons plongent dans l'eau régale. Lorsque l'or est dissous, on enlève la capsule et la porcelaine qu'elle contient, on la plonge dans de l'eau propre pour laver; on recommence l'opération sur de nouveaux tessons. Toutes les eaux de lavage sont réunies, précipitées par le sulfate de fer, et le dépôt dissous dans l'eau régale. On retire l'or contenu dans cette eau régale, comme nous l'avons dit plus haut, après filtration.

Fig. 48.



A l'état de pureté, l'or métallique possède une couleur jaune caractéristique; sous une épaisseur très-faible, il laisse passer une lumière verte. Sa densité égale 19,5; il est fusible vers 1,100 degrés du thermomètre centigrade; il n'est pas volatil aux températures que produisent les meilleures forges. Mais la décharge d'une forte batterie électrique le réduit en vapeurs. L'or cristallise par fusion; les cristaux qui se forment affectent la forme de pyramides quadrangulaires aplaties.

L'or en poudre se soude à la manière du platine et du fer. Quand il fond en présence du borax, il est plus pâle que lorsqu'il est fondu sous du nitre ou du sel marin.

L'oxygène est sans action sur l'or à la température ordinaire comme aux températures rouges.

L'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide chlorhydrique ne lui font subir aucune altération. Mais l'eau régale, formée par les acides azotique et chlorhydrique, l'attaquent très-facilement avec dégagement gazeux et formation de sesquichlorure d'or Au^2Cl^3. Le

chlore et le brome le dissolvent facilement, même à froid. L'acide chlorhydrique pur l'attaquera donc toutes les fois qu'il sera mis en présence de corps susceptibles de se décomposer en chlore, comme le peroxyde de manganèse, le peroxyde de plomb. L'acide chlorhydrique et les azotates ou les chlorures et l'acide azotique forment des mélanges qui contiennent les éléments de l'eau régale et dissolvent l'or. L'iode n'altère l'or qu'avec une grande lenteur.

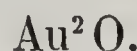
Les alcalis caustiques n'attaquent pas l'or, même sous l'influence d'une température élevée, pourvu qu'on opère à l'abri du contact de l'air : l'or s'oxyde, dans ce cas, pour donner naissance à l'acide aurique qui se combine avec l'alcali.

L'équivalent de l'or pèse 98.

Combinaisons de l'or avec l'oxygène. — Quoique l'or ne se combine pas directement avec l'oxygène, on connaît divers degrés d'oxydation de ce métal.

Oxydule l'or. — Cet oxyde d'or se prépare en traitant le sous-chlorure d'or, en évitant toute élévation de température, par une dissolution étendue de potasse caustique. On sépare par la filtration le précipité noir-violacé qui se forme. Les matières végétales solubles ou les acides organiques additionnés de potasse caustique en excès donnent encore naissance au dépôt d'oxydule d'or. A l'état d'hydrate, ce corps est une poudre d'un violet foncé, d'un couleur qui rappelle le pourpre de Cassius. A 25 degrés il se décompose en or métallique, et oxygène qui se dégage. La lumière solaire le détruit; l'eau ne le décompose pas.

Les oxacides ne le dissolvent pas; l'acide chlorhydrique le transforme en sesquichlorure d'or avec dépôt d'or métallique : l'ammoniaque produit un précipité violet qui détone, mais avec moins de violence que l'or fulminant jaune, préparé par le sesquichlorure d'or et l'ammoniaque. La composition de l'oxydule d'or correspond à la formule

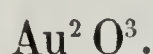


$$Au^2O.$$

Sesquioxyde d'or. — Cet oxyde, qui se combine avec les bases, a reçu le nom d'*acide aurique;* on le prépare en faisant digérer le sesquichlorure d'or avec de la magnésie en léger excès. On enlève l'excès de magnésie au moyen de l'acide azotique qui dissout la magnésie seule sans altérer le sesquioxyde d'or. Lorsqu'on fait bouillir, avec de la potasse en excès, jusqu'à ce que la liqueur soit

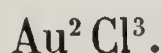
en partie décolorée, si l'on traite la dissolution par un excès d'acide sulfurique, il se fait un précipité qu'on fait dissoudre dans l'acide azotique concentré. En ajoutant de l'eau dans la dissolution azotique, le sesquioxyde d'or se précipite de nouveau : on le lave tant qu'il abandonne de l'acide.

Quelle que soit la méthode à l'aide de laquelle on a préparé l'acide aurique, il présente l'aspect d'une poudre tantôt brune et tantôt jaune; lorsqu'il est à l'état d'hydrate, il change de couleur à + 100 degrés et devient noir. A 250 degrés, il perd son oxygène et se réduit à l'état d'or métallique. La lumière solaire et même la lumière diffuse le décomposent; les acides organiques, l'alcool, etc., le transforment en oxydule et en or métallique. Sa composition correspond à la formule



$$Au^2O^3.$$

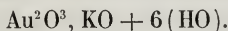
L'acide chlorhydrique le dissout en le transformant en chlorure d'or, qui a pour formule



$$Au^2Cl^3.$$

Les oxacides ne l'attaquent pas; mais les alcalis, la potasse et la soude se combinent avec lui pour former des aurates solubles et cristallisables: ce sel sert à préparer, par voie de double décomposition, les aurates métalliques insolubles.

L'aurate de potasse cristallisé se représente par la formule



$$Au^2O^3, KO + 6(HO).$$

L'acide aurique peut former avec l'ammoniaque des composés fulminants, qui ne doivent être maniés qu'avec les plus grandes précautions.

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque en excès dans du sesquichlorure d'or, il se forme un précipité jaune-brunâtre qu'on lave et qu'on dessèche au bain-marie; ce composé détone avec violence. Lorsqu'on le broie avec l'essence de lavande et qu'on l'applique sur porcelaine, il ne détone plus, mais laisse une couche très-mince d'or métallique reflétant les couleurs pourpres et violacées du lustre *Burgos*.

Si le fulminate d'or est mis à digérer avec de l'ammoniaque en excès additionnée de potasse caustique, tout le chlore est enlevé par la potasse, et le précipité prend une teinte plus brune; après

la dessiccation, il acquiert une couleur pourpre. A 100 degrés, ce corps détone avec une instantanéité telle, qu'une plaque métallique sur laquelle l'expérience est faite peut être percée; l'explosion se fait quelquefois spontanément.

Pourpre de Cassius. — On donne le nom de *pourpre de Cassius* au précipité qui se forme quand on ajoute, à une dissolution d'un mélange de protochlorure et de deutochlorure d'étain, préparés dans des circonstances convenables que nous décrirons plus loin, une dissolution d'or. Ce composé, découvert en 1683 par Cassius, contient de l'or, de l'étain et de l'oxygène.

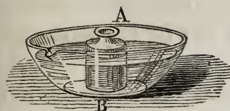
L'importance des tons riches et variés que ce précipité peut seul donner, a depuis longtemps fixé sur lui l'attention des chimistes; les ressources qu'il offre sans cesse aux artistes et surtout aux peintres de fleurs, et les difficultés qu'il faut vaincre pour l'obtenir dans un état convenable, nous engagent à donner quelques détails au sujet de sa préparation.

On dissout de l'or fin dans une eau régale, dont la composition varie avec les différents auteurs. Nous donnerons plus loin les recettes qui nous ont fourni les résultats les plus avantageux. Quand l'or est dissous, on étend la liqueur d'eau et on filtre; enfin on ajoute la plus grande quantité d'eau possible. Il faut que la teinte de cette dissolution ne soit que légèrement citrine. On prépare en même temps avec beaucoup de soin, car c'est de là que dépend le succès de l'opération, une dissolution d'étain dans de l'eau régale pour former à la fois les deux chlorures différents, dont la présence simultanée semble nécessaire à la formation du précipité pourpre.

Plusieurs conditions indispensables doivent être indiquées. L'étain de Malacca doit être aussi pur que possible; on le préfère laminé sous forme de feuilles minces; il est plus facile à diviser en petits morceaux. Ces fragments, qu'on ajoute les uns après les autres, se dissolvent spontanément, et le plus lentement possible, en laissant un léger résidu noir qu'on sépare par décantation. Pour retarder encore la rapidité de la dissolution, il est urgent de maintenir l'acide dans un endroit frais, et de n'ajouter de nouvel étain que lorsque tout celui qu'on a déjà mis a disparu; on empêche ainsi la dissolution de s'échauffer et de marcher trop vite. La *fig.* 49 fait comprendre comment on empêche la dissolution de

s'échauffer. La fiole A, dans laquelle la dissolution s'opère, est placée dans une capsule B remplie d'eau froide.

Fig. 49.



Les dissolutions étant ainsi préparées, on verse, sans attendre, les chlorures d'étain dans l'eau citrine qui renferme l'or; on fait l'affusion goutte à goutte, en agitant sans cesse. On s'arrête, lorsqu'on opère avec une quantité d'étain non déterminée, dès que le précipité tourne au violet; on laisse le pourpre se déposer, et l'on décante à plusieurs reprises; enfin on réunit le précipité sur un filtre pour qu'il prenne la consistance d'une gelée. On le conserve sous l'eau, et l'on en prend chaque fois qu'on veut s'en servir. Tous les auteurs sont généralement d'accord au sujet de l'importance de ces précautions. Mais il n'en est plus de même pour la nature des dissolvants, pour les proportions de ces dissolvants relativement à l'or et à l'étain, pour les quantités respectives d'or et d'étain qu'il convient d'employer pour obtenir de beau pourpre; en général, on peut le regarder comme bien préparé, lorsqu'il possède la teinte franchement vineuse.

Je donne ici quelques dosages employés à la manufacture de Sèvres. M. P. Robert employait, pour dissoudre l'or et l'étain, une eau régale composée en poids de 4 parties d'acide azotique à 36 degrés pour 1 partie de sel ammoniac; on faisait dissoudre 0,63 d'or dans $30^{gr},59$ de cette eau régale, et $3^{gr},19$ d'étain fin dans $22^{gr},94$ de la même eau régale. On ralentissait la dissolution de l'étain en ajoutant aux $22^{gr},94$ qui devaient dissoudre l'étain à peu près leur volume d'eau distillée. Quand la totalité de l'étain se trouvait dissoute, on ajoutait à la dissolution son volume d'eau pure, on filtrait, et l'on ajoutait enfin ce liquide à la dissolution d'or étendue d'assez d'eau pour que la liqueur ne soit que jaune paille.

M. Buisson a proposé, pour la préparation du pourpre de Cassius, une voie différente. Il fait une dissolution neutre de protochlorure d'étain avec 1 partie de ce métal en grenaille et de l'acide hydrochlorique. D'une autre part, il dissout 2 parties d'étain dans une eau régale formée de 3 parties d'acide azotique à 36 degrés et 1 partie d'acide chlorhydrique ordinaire, de manière que la dissolution soit neutre. Enfin, il dissout 7 parties d'or fin dans

une quantité strictement suffisante d'une eau régale, composée de 1 partie d'acide azotique contre 6 parties d'acide chlorhydrique. Il étend la dissolution d'or de $3^{lit},5$ d'eau pure; il ajoute le deutochlorure d'étain, et verse dans le mélange le protochlorure d'étain goutte à goutte, jusqu'à ce que le précipité soit de la couleur du vin vieux.

M. Bolley a proposé, depuis quelques années, une méthode qui permet d'obtenir avec plus de facilité le mélange convenable de protochlorure et de deutochlorure d'étain. On prend 10 grammes de pinksalz (sel contenant 70,80 pour 100 de deutochlorure d'étain et 29,20 de chlorhydrate d'ammoniaque). Ce sel est anhydre et offre toujours la même composition; on y ajoute $1^{gr},07$ d'étain métallique, et on fait chauffer avec 40 grammes d'eau jusqu'à ce que tout l'étain soit dissous. Quand la dissolution est complète, on ajoute de nouveau 140 grammes d'eau, et l'on se sert de cette liqueur pour précipiter la dissolution d'or qu'on a préparée en traitant $1^{gr},34$ d'or par l'eau régale, en évitant un excès d'acide et après avoir étendu de 480 grammes d'eau pure.

Je donne ici les nombres dont je fais usage constamment dans mon service de la manufacture de Sèvres. Je prépare, au moment de m'en servir, une eau régale composée en poids de :

Acide chlorhydrique ordinaire.............	16,8
Acide azotique à 36 degrés..............	10,2

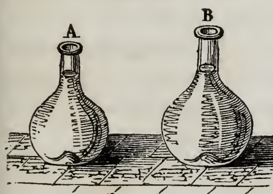
Je dissous $\frac{1}{2}$ gramme d'or fin dans 9 grammes de cette eau régale, et quand la dissolution, qui se fait spontanément, est complète, j'ajoute 14 litres d'eau : ainsi étendue, la dissolution ne présente qu'une faible teinte paille.

Je prépare en même temps dans 18 grammes de la même eau régale, additionnée de 3 à 5 grammes d'eau pure, suivant la température, 3 grammes d'étain fin laminé que j'ajoute par petites portions, en maintenant dans un endroit frais le vase où s'opère la réaction. Il faut quatre heures pour que les 3 grammes soient entièrement attaqués. Quand tout est dissous, on décante la partie claire en la séparant du dépôt noir qui s'est formé, pour verser cette dissolution goutte à goutte dans la dissolution d'or. Le précipité pourpre, qui apparaît par l'agitation, lavé à l'eau bouillante, est d'une belle couleur de vin vieux.

Par ce procédé, où tout est pesé, or, étain, eau régale et eau pure, nous avons constamment obtenu, en observant les précautions générales que nous avons prescrites, un précipité donnant de belles et bonnes couleurs avec les fondants convenables; nous les indiquerons d'ailleurs plus loin, lorsque nous nous occuperons de la peinture en couleurs vitrifiables.

On peut voir que cette opération est longue, puisqu'elle ne permet d'opérer que sur $0^{gr},5$ d'or à la fois; je la rends plus expéditive et plus convenable en opérant sur des volumes au lieu de poids pour les liqueurs, et ne faisant qu'une seule dissolution d'or. Je dispose simultanément dix expériences. Je pèse $3^{gr},2$ d'or pur d'une part, et d'autre part je mesure 72 centimètres cubes d'acide azotique à 36 degrés, puis 154 centimètres cubes d'acide chlorhydrique du commerce; je mélange ces deux acides, et je prends pour faire dissoudre l'or 120 centimètres cubes. Pour rendre ces opérations plus faciles, j'opère avec des bouteilles A et B (*fig.* 50) à fond plat dont le col rétréci porte un trait à la capacité déterminée. La dissolution d'or est étendue d'une quantité d'eau telle, qu'elle fasse 1 litre à 2 litres; au moyen d'une burette graduée, on en prend ou 1 décilitre ou 1 double décilitre, suivant le cas. Chaque prise d'or correspond toujours à des poids égaux d'or métallique équivalents à $0^{gr},32$. On étend chaque prise d'environ 14 litres d'eau.

Fig. 50.



Pour faire la dissolution de l'étain, je fais dix pesées successives de 3 grammes d'étain et je les dissous dans 10 centimètres cubes de l'eau régale précédemment préparée. Une pipette marquée d'un trait correspondant à une capacité de 10 centimètres cubes permet de peser rapidement et avec certitude. La même pipette (*fig.* 51) peut porter deux traits, un à 12 centimètres cubes A, l'autre à 10 centimètres cubes B, et servir à faire les deux dissolutions d'or et d'étain; il faut alors disposer dix petits flacons pour dissoudre l'or séparément et faire dix pesées de $0^{gr},32$.

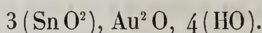
Fig. 51.



La première méthode est plus expéditive.

M. Figuier donne comme étant préférable le procédé suivant: On

fait dissoudre 20 grammes d'or dans 100 grammes d'eau régale faite avec 4 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique. On chasse l'excès d'acide par l'évaporation à siccité; on reprend par une quantité d'eau suffisante pour former 750 centimètres cubes; on place quelques lames d'étain dans le liquide qui bientôt se colore en brun et ne tarde pas à laisser déposer un précipité d'une belle couleur pourpre. Lorsque les liqueurs conservent une coloration brune, on ajoute une dissolution concentrée de sel marin qui produit un nouveau précipité. Ce même composé s'obtiendrait encore en traitant l'oxydule d'or par le stannate de potasse. Ces deux dernières méthodes conduiraient, d'après M. Figuier, à des compositions constantes et qu'on peut formuler comme du stannate de protoxyde d'or



$$3(SnO^2), Au^2O, 4(HO).$$

Tels sont les procédés variés à l'aide desquels on s'est procuré, dans l'industrie, le précipité pourpre de Cassius. Il est probable que tous ces procédés donnent des précipités d'une coloration à peu près semblable, mais qui sont loin d'être identiques sous le rapport de la composition. Les analyses de ce singulier composé, qui ont été faites jusqu'à ce jour par des chimistes dont l'habileté ne saurait être mise en doute, semblent l'attester.

NATURE DU POURPRE.	OR.	ACIDE stannique.	EAU.	AUTEURS.
Beau pourpre........	24,00	75,00	"	Proust.
Beau pourpre........	79,40	20,60	"	Oberkampf.
Pourpre violet.......	40,00	60,00	"	Oberkampf.
Beau pourpre........	28,50	65,90	"	Buisson.
Beau pourpre........	28,35	64,00	7,65	Berzelius.
Beau pourpre........	19,00	"	"	Fuchs.
Pourpre séché brun...	21,00	"	"	Bolley.

Le pourpre analysé par M. Buisson était mal lavé et contenait encore 5,2 pour 100 de chlore; ces différences laissent du doute sur la véritable constitution de ce composé.

M. Figuier, dans un travail important, démontre que c'est un

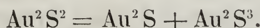
stannate neutre de protoxyde d'or en proportion définie, et qu'il suffit, pour l'avoir dans un état de pureté constant, de le laver avec une dissolution de potasse bouillante. Il ne dit pas si, traité de la sorte, le pourpre de Cassius donne constamment de beaux tons pourpres, violets et carminés avec les fondants convenables, et c'est pour nous la question principale.

Combinaison de l'or avec le soufre. — D'après Berzelius, l'or forme avec le soufre deux combinaisons; l'une qui correspond à l'oxydule, l'autre qui est le sesquioxyde, dans lequel le soufre remplace l'oxygène S^3Au^2. M. Levol ajoute à ces sulfures un sulfure intermédiaire qui a pour composition Au^2S^2.

Sous-sulfure d'or. — Le sulfure d'or s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante de chlorure d'or; il se fait un précipité brun très-foncé qui devient presque noir par la dessiccation. Au rouge, ce sulfate dégage des vapeurs de soufre et laisse comme résidu de l'or métallique.

D'après M. Levol, le dépôt formé dans ces circonstances ne contient pas de soufre; c'est de l'or réduit à l'état métallique.

Sesquisulfure d'or. — Le sulfure Au^2S^3 se forme quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution froide de chlorure d'or. M. Levol, dans des conditions analogues à celles que nous indiquons, a trouvé que le sulfure d'or formé n'avait pas la composition que Berzelius attribuait à ce composé; il se formerait un sulfure



$$Au^2S^2 = Au^2S + Au^2S^3.$$

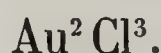
On obtient plus vraisemblablement le sesquisulfure d'or en fondant ensemble du persulfure de potassium et de l'or en excès. La masse dissoute par l'eau et traitée par un acide met en liberté du sulfure d'or, qui, à chaud, perd du soufre; ce composé se dissout dans la potasse caustique, en abandonnant de l'or métallique.

Combinaisons de l'or avec le chlore. — Lorsqu'on fait dissoudre de l'or dans l'eau régale, si l'on évapore la dissolution avec précaution, il se dépose de longues aiguilles d'un jaune clair qui sont du chlorhydrate de sesquichlorure d'or. Ce composé perd son excès d'acide, lorsqu'on le chauffe jusqu'à ce qu'il commence à se solidifier, et il abandonne alors un peu de chlore: c'est le chlorure d'or, déliquescent, d'un jaune orangé foncé, qui donne un liquide de même couleur.

Sesquichlorure d'or. — Ce sel est soluble dans l'alcool et l'éther; l'éther enlève le chlorure d'or à sa dissolution aqueuse : il suffit pour cela d'agiter l'éther avec l'eau que contient le chlorure d'or dissous. Nous verrons qu'on fait usage de cette méthode pour enlever au chlorure l'excès d'acide, et qu'on s'est servi de ce mode d'opérer pour obtenir la dorure sortant brunie du moufle, sorte de chatoyant analogue au lustre d'or, mais d'un éclat beaucoup plus riche.

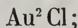
Les acides organiques, les matières neutres végétales décomposent le chlorure d'or avec dépôt d'or métallique. Si la matière organique est en présence d'un alcali, la réduction est beaucoup plus prompte.

Le sesquichlorure d'or a pour formule



$$Au^2 Cl^3.$$

Sous-chlorure d'or. — Lorsqu'on le chauffe longtemps en le maintenant à la température de la fusion de l'étain, en le remuant jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de chlore, il se forme un chlorure d'or insoluble dans l'eau. Ce chlorure, d'un blanc jaunâtre, a pour formule



$$Au^2 Cl;$$

l'eau bouillante le décompose immédiatement.

J'ajoute, d'après M. le duc de Luynes, pour terminer ce qui est relatif à l'or, quelques données sur l'emploi de ce métal.

En 1847, la quantité employée à la manufacture de Sèvres a été de 7,511 grammes, valant 26,288 francs. Le prix de l'or est estimé par les porcelainiers à raison de 4 francs à cause du traitement chimique que ce métal doit subir pour être réduit, par voie de précipitation, à l'état de poudre impalpable.

L'enquête industrielle qu'on fit après la Révolution de Février n'a pas distingué les doreurs des décorateurs de porcelaines; recensés au nombre de 134 à Paris, ils faisaient pour 4,369,200 francs d'affaires. En 1847, les entrepreneurs de brunissage faisaient pour 22,900 francs de travail à façon.

Les peintres, doreurs, décorateurs de verre et de cristal, y compris ceux de vitraux, ont été recensés au nombre de 17. Leurs affaires s'élevaient en 1847 à 361,800 francs. La décoration et la dorure de la porcelaine ont pris un très-grand développement en Angleterre; elles sont importantes en Allemagne, où le verre est orné de dorures. (Travaux de la Commission française, 1851.)

PLATINE ET SELS DE PLATINE.

Les propriétés du platine, son inaltérabilité sous l'influence de l'air, même avec le secours de la chaleur, l'ont fait employer en assez grande quantité dans la décoration de la porcelaine et des grès.

Platine métallique. — Découvert depuis longtemps en Amérique dans certains sables aurifères, il ne fut importé dans l'ancien continent que vers l'année 1741. L'origine du mot platine vient de l'espagnol qui signifie *petit argent*.

Le platine se prépare à l'état de pureté en dissolvant dans l'eau régale le platine du commerce : le chlorhydrate d'ammoniaque forme avec la dissolution un précipité jaune clair abondant de chlorure double de platine et d'ammoniaque, qui a pour formule



$$PtCl^2 + HCl, AzH^3;$$

lavé, puis calciné jusqu'au rouge, il laisse pour résidu l'éponge de platine. Le platine préparé de la sorte contient souvent encore de l'iridium : on l'en débarrasse en traitant de nouveau le platine par l'eau régale étendue. On peut enlever aussi les dernières traces d'iridium, lorsqu'en traitant le perchlorure de platine par le sel ammoniac, on a soin de laisser la liqueur encore acide, le chlorure double d'ammoniaque et d'iridium reste dissous dans l'acide chlorhydrique.

Le platine du commerce se prépare au moyen de l'éponge et de la mousse de platine. Pour lui donner une grande cohésion et l'éclat métallique, on le comprime dans un cylindre au moyen d'un piston d'acier que l'on frappe doucement d'abord, puis violemment ensuite. Le platine prend ainsi la forme d'un disque présentant l'aspect métallique; on chauffe au blanc dans un moufle, puis on martelle sur un tas d'acier. Le métal devient très-malléable et peut être soit étiré, soit laminé.

Sous cet état, le platine est un métal d'un blanc un peu grisâtre, pouvant prendre un grand éclat, supportant les températures les plus élevées sans se fondre ; il faut pour déterminer la fusion de ce métal la plus haute température que produit le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, ou la flamme produite par la combustion de l'éther par un courant d'oxygène pur.

Le platine peut se forger au rouge blanc, les molécules se soudent sur elles-mêmes. La malléabilité, considérable dans le métal pur, est diminuée notablement par quelques traces de matières étrangères. Sa ténacité n'est pas égale à celle du fer. Un fil de 2 millimètres de diamètre supporte sans se rompre un poids de 120 kilogrammes. La densité du platine laminé s'élève à 21,5, celle du platine fondu monte jusqu'à 22.

Le poids de l'équivalent du platine est égal à 98, comme celui de l'or.

Nous avons déjà dit que le platine était inaltérable à l'air; les acides sont sans action sur lui; l'eau régale seule le dissout complétement. Au rouge, il est attaqué par la potasse et la soude; il l'est plus vivement encore par l'azotate de potasse. Les carbonates de potasse ou de soude sont sans action sur lui. Le platine se combine sous forme de mousse avec le soufre, le phosphore et l'arsenic. Le laminage, en lui donnant plus de cohésion, le rend plus résistant à l'action de ces agents.

Le charbon l'altère à cause des matières étrangères qu'il renferme.

Le platine métallique peut être obtenu dans un grand état de division, qui le transforme en une poudre noire connue sous le nom de *noir de platine*. On le prépare sous cette forme en faisant bouillir une dissolution de chlorure de platine $PtCl^2$ avec du carbonate de potasse et du sucre; il se forme de l'acide carbonique aux dépens du sucre, du chlorure de sodium et du noir de platine, qu'on recueille sur un filtre et qu'on dessèche après l'avoir lavé. On le prépare encore en dissolvant à chaud le protochlorure de platine dans la potasse caustique en dissolution concentrée, versant de l'alcool par petites portions à la fois et en ayant soin d'agiter; il se forme de l'acide carbonique, et du noir de platine qui se précipite. On le lave d'abord avec de l'alcool, puis avec de l'acide chlorhydrique, puis enfin avec de l'eau; on le fait sécher en le comprimant dans des doubles de papier joseph.

Le noir de platine ressemble à du noir de fumée; lorsqu'on le chauffe à la température du rouge naissant, il n'éprouve aucun changement, mais, chauffé plus fortement, il reprend l'éclat métallique. Il est soluble sans résidu dans l'eau régale.

Nous avons déjà fait connaître les propriétés remarquables du

noir de platine : un volume de ce corps peut absorber jusqu'à 250 volumes d'oxygène, il s'enflamme alors lorsqu'on l'arrose avec quelques gouttes d'alcool anhydre. Il détermine la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, à la température ordinaire; il détermine la transformation en acide sulfurique d'un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène; il transforme en acide azotique l'ammoniaque et le deutoxyde d'azote : ces deux réactions se produisent au contact de la mousse de platine placée dans un tube de verre chauffé vers 200 degrés.

Oxydes de platine. — Le platine forme avec l'oxygène plusieurs combinaisons; on connaît le protoxyde de platine PtO, et le bioxyde de platine PtO^2.

Protoxyde de platine. — On prépare le protoxyde de platine en faisant digérer le protochlorure de platine avec une dissolution de potasse caustique; il se forme une poudre noire d'hydrate de protoxyde de platine : cet hydrate se dissout dans la potasse qu'il colore en brun. On précipite l'oxyde en saturant la liqueur par l'acide sulfurique.

Sous l'influence de la chaleur, cet hydrate abandonne son eau, puis son oxygène, et se transforme en platine métallique. Il est soluble dans les acides, et donne des dissolutions colorées en brun.

Bioxyde de platine. — On obtient cet oxyde en traitant l'azotate ou le sulfate de platine par la moitié de la potasse qui serait nécessaire pour précipiter la totalité de l'oxyde de platine. L'hydrate de bioxyde de platine qui se précipite retient 2 équivalents d'eau. Il faut éviter de mettre plus de potasse; elle entrerait en combinaison avec le bioxyde de platine.

L'hydrate de bioxyde chauffé modérément perd son eau d'hydratation; il devient noir. Chauffé plus fortement, il abandonne de l'oxygène et laisse pour résidu du platine métallique. L'hydrate de bioxyde soluble dans les acides donne des sels colorés en jaune; il se dissout dans la potasse; cette propriété lui a fait donner le nom d'*acide platinique*. La liqueur suffisamment concentrée laisse déposer des cristaux de platinate de potasse.

Lorsqu'on traite le perchlorure de platine par un grand excès de potasse, il se forme un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium qui se redissout quand on porte la liqueur

à l'ébullition. Si l'on sature la liqueur bouillante par la potasse caustique, il se précipite de l'hydrate de bioxyde de platine; mais si l'on prend le chlorure double pour le traiter à la chaleur de la fusion par la potasse en excès, on obtient, en reprenant par l'eau, du chlorure de potassium et de la potasse qui se séparent d'un résidu brun formé de platinate de potasse. L'acide acétique le transforme en bioxyde de platine hydraté.

L'oxyde de platine forme avec l'ammoniaque un précipité détonant. On l'obtient en versant de l'ammoniaque caustique dans la dissolution du sulfate de platine, et faisant digérer pendant quelque temps le précipité brun dans la potasse caustique. Ce produit lavé détone vivement quand on le chauffe de 200 à 210 degrés, mais il ne détone pas par le choc ou la percussion. On considère ce composé comme formé de bioxyde de platine et d'ammoniaque.

COMBINAISONS DU PLATINE AVEC LE CHLORE. — Le chlore forme avec le platine deux composés qui correspondent aux deux oxydes que nous venons d'étudier : le protochlorure $PtCl$, et le bichlorure $PtCl^2$.

Protochlorure de platine. — Le protochlorure de platine $PtCl$ s'obtient en chauffant le bichlorure de platine dans un bain d'huile à 200 degrés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. Le bichlorure abandonne, dans cette circonstance, la moitié de son chlore, et laisse une poudre d'un vert foncé insoluble dans l'eau. Le protochlorure de platine se dissout dans l'acide chlorhydrique, et sa dissolution est rouge. Une température élevée le décompose en chlore qui se dégage; il se forme en même temps du platine métallique qui reste sous forme de résidu. Lorsqu'on a traité le protochlorure de platine par l'acide chlorhydrique en présence du chlorure de potassium ou du chlorhydrate d'ammoniaque, il se forme du chlorure double de platine et de potassium qui ont pour formule



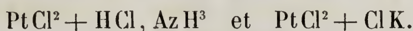
$$PtCl + KCl \quad \text{ou} \quad PtCl + HCl, AzH^3,$$

et qui se déposent par évaporation.

Bichlorure de platine. — Le bichlorure de platine $PtCl^2$ s'obtient en évaporant jusqu'à siccité la dissolution du platine dans l'eau régale. Le résidu repris par l'eau est évaporé de nouveau; on obtient de la sorte une masse amorphe rougeâtre, déliquescente, très-soluble dans l'alcool et dans l'eau. La dissolution dans ce li-

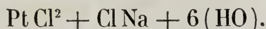
quide est d'un jaune rougeâtre, quand elle ne contient pas de protochlorure de platine ; dans ce dernier cas, elle est brune.

Le bichlorure de platine forme avec les chlorures métalliques et le chlorhydrate d'ammoniaque des combinaisons bien définies ; les sels doubles d'ammoniaque ou de potasse ont pour formule



$$PtCl^2 + HCl, AzH^3 \quad \text{et} \quad PtCl^2 + ClK.$$

Ces combinaisons sont insolubles ; elles permettent de préparer le platine pur. La combinaison double de chlorure de platine et de sodium cristallise avec 6 équivalents d'eau ; elle a pour formule



$$PtCl^2 + ClNa + 6(HO).$$

Ces chlorures doubles, décomposés par la chaleur en présence de trois ou quatre fois leur poids de chlorure alcalin, laissent un résidu de platine qui cristallise sous forme de lamelles brillantes.

Le protochlorure de platine PtCl, traité par l'ammoniaque caustique, se transforme en une combinaison cristalline verte qui a pour formule



$$PtCl, AzH^3,$$

et qui peut absorber une quantité plus grande encore d'ammoniaque pour former un composé jaune remarquable, soluble, qui a pour formule



$$PtCl + 2(AzH^3) + HO.$$

Sels de protoxyde de platine. — Les sels formés par le protoxyde de platine donnent des dissolutions brunes qui refusent de cristalliser. Ces combinaisons sont mal connues ; elles offrent peu d'intérêt.

Sels de bioxyde de platine. — Ces sels, comme ceux du protoxyde de platine, sont peu connus. C'est le chlorure de platine qui fournit aux potiers le platine dont ils peuvent avoir besoin ; nous nous bornerons donc à dire quelques mots sur le sulfate et l'azotate de bioxyde de platine.

Sulfate de bioxyde de platine. — Le sulfate de bioxyde de platine s'obtient en traitant par l'acide azotique fumant le sulfure de platine PtS^2 ; on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique pour chasser l'acide azotique en excès : ce sel se présente sous forme d'une masse brune soluble dans l'eau.

Azotate de bioxyde de platine. — On prépare ce sel soit en traitant directement le bioxyde de platine par l'acide azotique, soit en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution de perchlorure de platine; il se forme du chlorure d'argent, et de l'azotate de bioxyde qui reste dissous. La liqueur est d'un brun rougeâtre foncé.

IRIDIUM ET SELS D'IRIDIUM.

L'iridium accompagne généralement le platine dans ses minerais.

Iridium métallique. — Préparé par la calcination du chlorure double ammoniacal, ce métal se présente sous forme de masses spongieuses grises qui ressemblent au platine, et prennent l'éclat métallique par le frottement; mais l'iridium est difficile à souder. On n'a pu réussir à le préparer à l'état malléable; il est encore plus réfractaire que le platine.

L'acide azotique et l'eau régale n'attaquent pas l'iridium quand il est agrégé; mais l'eau régale le dissout, s'il est allié soit à du platine, soit à d'autres métaux : chauffé fortement en présence de la potasse, il forme de l'iridiate de potasse.

L'oxyde d'iridium n'est employé dans l'art de la peinture vitrifiable que depuis ces dernières années. Les premiers essais ont été faits en Allemagne; ils ont été répétés en France et en Angleterre. L'iridium métallique ne donne que du gris; mais, à l'état de sesquioxyde, il donne des noirs qui entrent dans les mélanges beaucoup mieux que tous les autres noirs connus empruntés aux oxydes de fer et de cobalt, ou de fer et de manganèse.

Plusieurs procédés ont été proposés pour extraire l'iridium ou le sesquioxyde d'iridium, d'une manière simple et économique, du résidu noir qui reste après le traitement des minerais de platine; ce résidu contient des grains et des paillettes métalliques d'osmiure d'iridium, et très-probablement de l'iridium en poudre, mêlés avec une très-grande quantité de titanate de fer : quelques résidus contiennent aussi du fer chromé. Le premier procédé donné pour obtenir l'iridium pur fut indiqué par M. Wöhler; M. Persoz, plus tard, en fit connaître un autre plus technique, mais moins convenable que celui que vient de publier M. Fremy, qui dépouille l'oxyde d'iridium de tout l'osmium qui le souille. On mélange d'abord 100 grammes de résidu de mine de platine avec 300 gram-

mes de nitre, on introduit ces deux corps dans un grand creuset de Paris, et l'on chauffe pendant une heure à une température rouge dans un fourneau à vent.

Après cette calcination, la masse est coulée sur une plaque métallique. Cette opération doit être faite à l'air, et il est même indispensable de se couvrir le visage; car, sans cette précaution, les vapeurs d'acide osmique agiraient vivement sur la peau. La masse décantée, qui contient l'osmiate et l'iridiate de potasse, est traitée dans une cornue par l'acide nitrique qui dégage l'acide osmique. Le résidu de la distillation est traité par l'eau qui enlève le nitre, et repris par l'acide chlorhydrique qui dissout l'oxyde d'iridium. Le chlorure d'iridium formé de la sorte est traité par le sel ammoniac; il se forme un précipité d'un rouge brun, provenant de la combinaison des bichlorures d'osmium et d'iridium avec le sel ammoniac. Pour enlever toute trace d'osmium, on fait passer sur les deux sels doubles, tenus en suspension dans l'eau, un courant d'acide sulfureux qui, déchlorurant le sel double d'iridium, le rend très-soluble dans l'eau, tandis que le sel double d'osmium n'éprouve aucune réduction. L'iridium entre donc en dissolution, et l'osmium reste précipité sous forme de sel rouge.

La dissolution d'iridium filtrée sert à préparer le sesquioxyde d'iridium. Un courant de chlore y fait reparaître le sel double noir et insoluble. Calciné, ce sel donnerait de l'iridium métallique; chauffé convenablement avec 2 parties de carbonate de potasse, il donne le sesquioxyde d'iridium parfaitement pur.

Le poids de l'équivalent de l'iridium s'élève à 98,5.

Oxydes d'iridium. — On connaît quatre combinaisons de l'iridium avec l'oxygène : le protoxyde IrO, le sesquioxyde Ir^2O^3, le bioxyde IrO^2, et le tritoxyde IrO^3.

Protoxyde d'iridium. — Ce composé s'obtient en précipitant le protochlorure d'iridium et de potassium par un carbonate alcalin; il se précipite un corps gris-verdâtre qui se dissout dans les acides en donnant des liqueurs vertes. Cet oxyde ne se décompose pas par la chaleur, mais il est facilement réduit par l'hydrogène.

Sesquioxyde d'iridium. — Le sesquioxyde d'iridium se forme quand on attaque l'iridium métallique par les alcalis ou par les azotates alcalins.

Le sesquioxyde d'iridium se présente sous la forme d'une pou-

dre noire; il ne se décompose pas à une chaleur rouge cerise, mais à une température supérieure à celle nécessaire pour fondre l'argent, il abandonne tout son oxygène : le gaz hydrogène le réduit sans le secours de la chaleur, et les corps combustibles le décomposent avec une violente détonation.

Bioxyde d'iridium. — Lorsqu'on dissout le sesquioxyde d'iridium dans une dissolution de potasse, et qu'on sature ensuite la liqueur par un acide, il se dépose un précipité qui bleuit en absorbant l'oxygène de l'air, et qui peut acquérir une teinte indigo foncé. L'iridium est alors à l'état de bioxyde hydraté. On obtient encore ce composé lorsqu'on traite par la potasse le sesquichlorure d'iridium; il ne se forme pas d'abord de précipité, mais la liqueur, au contact de l'air, abandonne avec le temps un précipité bleu foncé.

Tritoxyde d'iridium. — Lorsqu'on précipite du trichlorure d'iridium par un alcali, le dépôt jaune-verdâtre qui se forme est du tritoxyde IrO^3 qui se combine presque toujours avec l'alcali.

Lorsqu'on fait digérer un oxyde d'iridium avec une dissolution d'acide formique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, on obtient une poussière noire d'iridium très-divisée qui détermine l'inflammation d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène.

Chlorures d'iridium. — On connaît quatre combinaisons du chlore avec l'iridium; elles correspondent aux oxydes que nous venons d'étudier.

Protochlorure d'iridium. — On prépare ce protochlorure en chauffant au rouge sombre, dans un courant de chlore, l'iridium métallique; le protochlorure d'iridium se combine avec les chlorures alcalins et le chlorhydrate d'ammoniaque, pour former des produits qui cristallisent facilement.

Sesquichlorure d'iridium. — On forme le sesquichlorure d'iridium en dissolvant le sesquioxyde dans l'acide chlorhydrique; c'est un corps noir non cristallisable et déliquescent. Il forme des chlorures doubles solubles avec les chlorures alcalins; ces composés se décomposent à la chaleur de l'ébullition en chlorures doubles peu solubles contenant le bichlorure $IrCl^2$, et en chlorures doubles solubles contenant le protochlorure $IrCl$. L'acide sulfureux transforme ces chlorures en protochlorures.

Bichlorure d'iridium. — Lorsqu'on dissout l'iridium dans l'eau régale, on forme, si l'on porte la liqueur à l'ébullition, du bichlo-

rure d'iridium; c'est un sel jaune. Le bichlorure forme avec le chlorure de potassium un sel double rouge peu soluble, et les eaux mères laissent déposer des cristaux octaédriques presque noirs, qui ont pour formule



$$IrCl^2 + KCl + HO.$$

Le sel ammoniacal correspondant est peu soluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne, par refroidissement, sous forme de cristaux d'un rouge foncé.

L'acide sulfureux transforme ces chlorures en chlorures qui contiennent le protochlorure d'iridium et qui sont beaucoup plus solubles.

Trichlorure d'iridium. — Lorsqu'on traite les oxydes ou les chlorures d'iridium par l'eau régale chaude, mais sans dépasser la température de 40 à 50 degrés, on obtient une dissolution d'un brun foncé, qui renferme le trichlorure d'iridium $IrCl^3$; ce chlorure, qui ne cristallise pas, forme avec les chlorures alcalins des sels doubles bien définis.



ONZIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

Sels ammoniacaux. — Généralités sur les matières d'origine organique. — Amidon, dextrine, gommes; sucres, lactose, mannite. — Alcool; éther; esprit-de-bois. — Acide acétique; acides margarique, stéarique, oléique. — Acide oxalique. — Huiles essentielles; résines, vernis. — Huiles et graisses; glycérine, margarine, stéarine, oléine. — Savons. — Albumine, caséine, gélatine.

ANNEXE AUX MÉTAUX.

SELS AMMONIACAUX.

Nous avons souvent fait usage des sels ammoniacaux dans la préparation des corps dont nous avons suivi l'étude jusqu'ici; nous consacrerons le commencement de cette Leçon au résumé des caractères des principaux sels que l'ammoniaque forme avec les divers acides les plus connus.

L'ammoniaque joue, comme nous l'avons fait remarquer, le rôle d'une base énergique, occupant à peu près le même rang que la magnésie dans l'ordre d'affinité pour les acides.

Tous les hydracides se combinent à l'ammoniaque sèche; les composés qui résultent de ces combinaisons sont anhydres et volatils sans décomposition; ils sont tous solubles, et rien n'est plus facile que de retrouver dans leurs dissolutions les caractères des acides qui leur ont donné naissance.

Les acides oxygénés, lorsqu'ils sont anhydres, font subir à l'ammoniaque une altération profonde; le composé qui résulte de la réaction ne permet plus de retrouver les caractères propres à l'acide.

Les acides oxygénés à l'état d'hydrates s'unissent facilement à l'ammoniaque et forment des sels qui contiennent toujours un équivalent d'eau; ce dernier paraît tellement nécessaire à leur existence, qu'on ne saurait le leur enlever sans les altérer profondément dans

leur constitution. Nous avons dit, en parlant de l'ammoniaque, qu'elle pouvait, en absorbant un équivalent d'hydrogène, se transformer en une molécule AzH^4, susceptible de se combiner à la façon des métaux, et même de les remplacer par équivalents égaux dans une foule de combinaisons. On appelle *ammonium* ce radical hypothétique, car on n'a pu l'isoler jusqu'à ce jour. L'existence probable de ce composé nous engage à présenter ici, comme annexe à l'étude des sels métalliques, l'histoire des sels ammoniacaux.

Les caractères généraux des sels amoniacaux sont analogues à ceux de potasse et de soude. Ils sont tous incolores, doués d'une saveur pénétrante, solubles; un seul n'est pas solide, c'est le fluoborate avec excès de base.

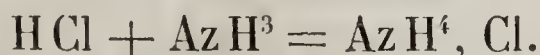
Les sels ammoniacaux sont neutres, alcalins ou basiques, comme les sels alcalins proprement dits. Les sels basiques ont une odeur ammoniacale assez fortement prononcée. Ceux qui renferment des acides gazeux sont volatils sans décomposition; ceux qui contiennent des acides oxygénés stables se dédoublent, sous l'influence de la chaleur, en des produits divers au nombre desquels figurent des *amides*, composés dérivés de l'ammoniaque, mais dans lesquels les propriétés de ce gaz sont entièrement masquées.

Le chlore décompose toujours la base de ces sels, soit en formant du chlorure d'azote, soit en dégageant de l'azote.

Dans les sels ammoniacaux l'acide se retrouve avec tous ses caractères. Le chlorure d'ammonium précipite, avec les sels d'argent, du chlorure d'argent. Le sulfate d'ammoniaque précipite, avec les sels de baryte, du sulfate de baryte. L'oxalate d'ammoniaque précipite, avec les sels de chaux, de l'oxalate de chaux.

L'amalgame de potassium forme avec tous ces sels l'amalgame d'ammonium. Les bases de la première section en expulsent complétement l'ammoniaque. La magnésie, les oxydes de cuivre, de cobalt, et en général les oxydes qui forment des sels doubles avec l'ammoniaque, ne produisent cet effet que d'une manière incomplète.

CHLORURE D'AMMONIUM. — On désigne sous le nom de *chlorhydrate d'ammoniaque* ou de *sel ammoniac* la combinaison que le gaz ammoniac sec forme avec l'acide chlorhydrique gazeux



$$HCl + AzH^3 = AzH^4, Cl.$$

On le tirait autrefois presque exclusivement de l'Égypte : on subli-

mait la suie provenant de la combustion de la fiente des chameaux.

On l'obtient actuellement dans les eaux de condensation des distilleries de matières animales ou dans celles qui proviennent de l'épuration du gaz d'éclairage. Ces eaux, qui contiennent du carbonate d'ammoniaque, filtrées sur du sulfate de chaux, produisent du carbonate de chaux et du sulfate d'ammoniaque. On concentre la liqueur chargée de sulfate d'ammoniaque, et par une addition de sel marin, on forme du sulfate de soude et du sel ammoniac : le sulfate de soude cristallise le premier. On sublime le chlorhydrate d'ammoniaque.

Le sel ammoniac se rencontre dans le commerce sous forme de pains hémisphériques obtenus par sublimation. Il possède une certaine flexibilité : cristallisé par voie humide, il se présente sous forme de prismes très-déliés, qui se groupent de manière à présenter l'aspect de feuilles de fougères; il se dissout dans 3 parties d'eau froide et dans son poids d'eau bouillante.

Il est employé pour former avec l'acide azotique de l'eau régale propre à dissoudre l'or pur. On s'en sert pour décaper certains métaux comme le cuivre; on en fait usage pour précipiter le platine de sa dissolution. Distillé sur de la chaux vive, il laisse dégager de l'ammoniaque gazeuse.

On obtient directement le sel ammoniac en faisant passer sous une cloche remplie de mercure un mélange à volumes égaux de gaz acide chlorhydrique et de gaz ammoniac.

Le chlorure d'ammonium forme très-facilement des chlorures doubles ou *chlorosels* avec les chlorures des métaux des dernières sections surtout; il joue dans ces divers composés le rôle des chlorures alcalins de potassium ou de sodium.

Presque tous les oxydes métalliques le décomposent sous l'influence de la chaleur avec formation de chlorures : il se produit en même temps de l'azote et de l'eau. C'est ce motif qui le fait employer dans le décapage des métaux et notamment dans celui du cuivre.

Sulfure d'ammonium. — Ce sulfure, généralement connu sous le nom de *sulfhydrate d'ammoniaque*, s'obtient en mettant en présence, à basse température, un mélange de gaz ammoniac sec et d'acide sulfhydrique sec, dans le rapport de 4 à 2 volumes. Le sul-

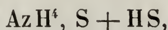
fure d'ammonium se dépose sous forme de cristaux transparents très-volatils.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution concentrée d'ammoniaque, on obtient ce produit en dissolution : il a pour formule



$$AzH^4, S.$$

Il peut s'unir à l'acide sulfhydrique et former un sulfhydrate de sulfure



$$AzH^4, S + HS,$$

analogue au sulfhydrate de sulfure de potassium.

Le sulfhydrate d'ammoniaque est constamment employé dans les laboratoires. Versé dans une dissolution saline, dont le métal appartient aux cinq dernières sections, il fait naître des précipités insolubles ou solubles dans un excès de réactif, dont la coloration fournit des indications précieuses dans la recherche du métal ou des métaux contenus dans la dissolution.

Le sulfhydrate d'ammoniaque se colore fortement à l'air par suite de la formation des sulfures sulfurés.

Carbonates d'ammoniaque. — L'acide carbonique forme avec l'ammoniaque trois combinaisons différentes : le carbonate neutre CO^2, AzH^4O, le sesquicarbonate $3(CO^2), 2(AzH^4O)$, et le bicarbonate $2(CO^2), AzH^4O, HO$.

Carbonate neutre d'ammoniaque. — Ce sel n'existe pas à l'état libre; on ne le connaît qu'en dissolution dans l'eau : dès qu'on veut l'évaporer, il se sépare en bicarbonate et ammoniaque.

Sesquicarbonate. — Ce sel constitue le *sel volatil d'Angleterre*. On le prépare en chauffant dans une cornue 8 parties de sel ammoniac et 10 parties de craie; il faut avoir soin de n'employer à cette préparation que des matières parfaitement sèches. Le sesquicarbonate se condense dans le récipient sous forme d'une matière blanche, translucide, à structure cristalline.

Bicarbonate d'ammoniaque. — Lorsqu'on fait passer à refus un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'ammoniaque caustique ou de sesquicarbonate d'ammoniaque, il se fait du bicarbonate d'ammoniaque.

Ce sel est assez soluble dans l'eau, mais sans odeur ammoniacale; sa saveur et ses réactions ne sont point alcalines. La solution se

décompose par l'action de la chaleur, l'acide carbonique se dégage et le sesquicarbonate est régénéré.

Borates d'ammoniaque. — L'acide borique forme avec l'ammoniaque trois composés bien définis : le borate neutre, le sesquiborate et le biborate.

Borate neutre. — Le borate neutre s'obtient en dissolvant l'acide borique dans un grand excès d'ammoniaque faible et soumettant la liqueur à l'évaporation ; ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux qui contiennent 4 équivalents d'eau de cristallisation et qui s'effleurissent à l'air. La chaleur rouge le décompose entièrement, l'ammoniaque se dégage ; il reste comme résidu de l'acide borique fondu.

Biborate d'ammoniaque. — On obtient le biborate en dissolvant à chaud dans l'ammoniaque caustique assez d'acide borique pour que la réaction alcaline disparaisse complétement. La liqueur laisse déposer le sel par refroidissement sous forme de prismes hexagonaux.

Sesquiborate d'ammoniaque. — Le sesquiborate se prépare en saturant l'acide borique cristallisé par du gaz ammoniac sec.

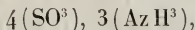
Sulfate d'ammoniaque. — Lorsqu'on sature par de l'acide sulfurique des eaux ammoniacales provenant de la distillation des matières animales, on obtient du sulfate neutre d'ammoniaque.

Sulfate neutre d'ammoniaque. — Ce sel se prépare encore en faisant filtrer sur un lit de sulfate de chaux ces mêmes eaux ammoniacales, qu'elles proviennent soit de la distillation des matières animales, soit de la distillation de la houille pour le gaz d'éclairage. On pourrait remplacer le sulfate de chaux par des sulfates métalliques, comme le sulfate de protoxyde de fer.

Le sulfate d'ammoniaque cristallise en prismes terminés par des pyramides à six faces; soluble dans 2 parties d'eau froide et 10 parties d'eau bouillante, il ne s'altère pas à l'air, à la température ordinaire, mais il s'effleurit dans l'air chaud. Sous l'influence d'une température plus élevée, il perd une partie de son ammoniaque et passe à l'état de sulfate acide; en chauffant davantage, il se dégage de l'azote et de l'eau, en même temps que du sulfite se dépose sous forme de poudre blanche : ce sel s'unit au sulfate d'alumine, pour former l'alun ammoniacal.

Sulfamide. — Lorsqu'au lieu de faire réagir l'acide sulfurique

hydraté sur une dissolution d'ammoniaque caustique ou de carbonate d'ammoniaque, on met en présence l'acide sulfurique anhydre et le gaz ammoniac sec, on obtient un produit qui se représente par la formule



$$4(SO^3),\ 3(AzH^3),$$

et qu'on désigne sous le nom de *sulfamide*. Les propriétés de l'ammoniaque et celles de l'acide sulfurique sont masquées dans ce composé qui, dissous dans l'eau, forme avec l'eau de baryte un composé qui a pour formule



$$3(SO^3),\ AzH^3,\ 2(BaO).$$

Azotate d'ammoniaque. — L'azotate d'ammoniaque cristallise en longs prismes transparents à six pans doués d'un grand éclat; sa saveur est piquante, il est très-soluble dans l'eau, et produit en se dissolvant dans ce liquide un froid assez notable.

Chauffé légèrement, il éprouve la fusion aqueuse et devient opaque; à 200 degrés, il forme de l'eau et du protoxyde d'azote. Il pour formule



$$AzO^5,\ AzH^4O.$$

L'ammoniaque forme avec les chlorures métalliques et non métalliques des composés d'un grand intérêt.

Dans certains cas, l'ammoniaque anhydre se combine aux chlorures, et paraît jouer le rôle de l'eau dans la plupart de ces combinaisons.

Dans d'autres circonstances, il se forme tantôt de l'acide chlorhydrique qui s'unit à l'excès d'ammoniaque, et de l'autre un amide.

On obtient quelquefois encore du sel ammoniac et de l'azoture; enfin, si le métal ne peut former avec l'azote aucune combinaison, c'est le métal à l'état de liberté qui reste comme résidu.

L'ammoniaque se comporte, à l'égard d'un grand nombre d'oxydes métalliques, de même qu'avec les chlorures correspondants; ces composés se préparent facilement en soumettant, jusqu'à refus, les oxydes anhydres à l'action d'un courant de gaz ammoniac sec.

Les sels anhydres qui possèdent la propriété de s'unir avec l'eau pour donner des produits définis et cristallisables, se combinent également avec l'ammoniaque, qui remplace, soit en totalité, soit en partie, cette eau de combinaison.

Lorsqu'on soumet un sel ammoniacal à l'action d'une chaleur ménagée, il se dégage de l'eau ; le résidu de la réaction est un corps dans lequel on ne retrouve plus ni les propriétés de l'ammoniaque, ni celles de l'acide. Mais on régénère le sel ammoniacal en présence d'influences qui déterminent la fixation de l'eau. Ces composés sont connus sous le nom d'*amides*. Ils constituent une famille naturelle d'un intérêt considérable pour la science pure, mais dont l'étude nous conduirait trop loin si nous voulions la présenter même d'une manière incomplète.

MATIÈRES D'ORIGINE ORGANIQUE.

On désigne sous le nom de *matières organiques* les composés variés qui se forment sous l'influence de la vie ou qui dérivent de substances se développant dans l'organisme vivant des végétaux ou des animaux.

Les anciens chimistes divisaient l'étude de ces matières en raison même de leur origine ; la *chimie végétale* et la *chimie animale* comprenaient l'ensemble des caractères chimiques de ces composés nombreux qu'on désigne aujourd'hui sous les noms de substances *organiques*, lorsqu'elles sont parfaitement définies, qu'elles cristallisent ou qu'elles sont volatiles sans décomposition, et qu'on nomme substances *organisées*, lorsqu'elles servent directement aux fonctions vitales. L'amidon, le ligneux, l'albumine, sont évidemment dans ce cas.

L'origine des matières végétales qui se développent sous l'influence de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau, de l'ammoniaque signalés dans la constitution de l'atmosphère au milieu de laquelle se développent les plantes ; l'origine des matières animales qui se développent à leur tour sous le régime d'une alimentation animale au sein de l'air atmosphérique, indiquent assez que ces matières, dans leur plus grand état de complexité, ne doivent être formées que de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Ces éléments constituent en effet la presque totalité des matières organiques. Quelques-unes contiennent du soufre, quelques autres du phosphore, mais ce n'est qu'exceptionnellement.

Les petites quantités de matières inorganiques que renferment les matières animales et végétales, paraissant liées à leur nature propre, constituent les cendres qu'on obtient lorsqu'on incinère

les substances organiques. Les autres éléments disparaissent au contact de l'air et de la chaleur, et forment de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'eau, lorsque l'azote ne fait pas partie du mélange. Il se forme, en outre, de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque, lorsque la substance est azotée.

Nous avons dit qu'on faisait usage de la chaleur, soit pour cuire les poteries, soit pour fixer les couleurs vitrifiables qu'on applique à leur surface, et qui ajoutent à leur valeur. Les matières organiques ne doivent donc pas résister à la cuisson, et nous n'aurions, en effet, nullement à nous occuper de leur étude si, pendant plusieurs actes de la fabrication des poteries, nous n'avions à constater qu'on fait usage de gommes, de vernis, d'essences, de savons, de graisses, de gélatine, etc.

A ce titre donc nous devrons faire connaître les matières dont on se sert. Nous n'entrerons toutefois, relativement à ces substances, que dans les détails les plus simples, rentrant immédiatement dans le programme de ces Leçons.

Les divers combustibles peuvent être classés parmi les substances organiques qui contiennent toutes du carbone, et dont l'étude pourrait être appelée, sans erreur, *étude des combinaisons du carbone*. L'analyse des combustibles s'opère par les mêmes méthodes que celle des matières organiques proprement dites. Nous entrerons donc dans des détails qu'il est bon de connaître.

Analyse immédiate. — Lorsqu'on examine attentivement les divers composés de la nature organique, on reconnaît que, de même que dans la nature minérale, il existe des produits desquels on ne saurait séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer, d'une manière évidente, les propriétés et la constitution; on les désigne sous le nom de *principes immédiats*. Ces produits peuvent s'unir en proportions variées, rigoureusement déterminées et donnant des composés parfaitement définis; ils peuvent en outre se mêler en proportions en quelque sorte indéfinies, et constituer alors de simples mélanges. Une graine, un fruit sont en quelque sorte des minéraux, desquels on doit extraire les principes immédiats qu'ils renferment, comme des minéraux proprement dits nous avons vu qu'on pouvait extraire les corps composés qu'ils contiennent.

Cette analyse, qui est très-délicate et qui nécessite l'emploi de

méthodes très-variées, porte le nom d'*analyse immédiate*. Elle s'applique à tous les corps organisés dont on veut isoler les espèces sans connaître la nature des divers éléments entrant dans leur composition.

Analyse élémentaire. — Si nous voulons aller plus loin et déterminer la nature et la proportion exacte des éléments que forment ces espèces, on fait usage des méthodes particulières qui constituent l'*analyse élémentaire*.

L'analyse élémentaire des matières organiques repose sur des principes très-simples que nous indiquerons en deux mots. Les matières les plus oxygénées ne contiennent pas assez d'oxygène pour transformer en acide carbonique tout le carbone et en eau tout l'hydrogène qu'elles renferment. Soumise à la distillation, la substance la plus simple et la plus oxygénée fournit donc, outre l'acide carbonique et l'eau, des hydrogènes carbonés, des composés liquides, et, de plus, un résidu charbonneux. Il faut, pour déterminer la proportion des éléments d'un produit organique, brûler ces éléments par l'oxygène et peser les composés qui se forment.

Par cette combustion, le carbone et l'hydrogène de la matière soumise à l'analyse passent l'un à l'état d'acide carbonique qu'on recueille dans de la potasse, l'autre à l'état d'eau qu'on condense dans de l'acide sulfurique ou sur du chlorure de calcium. Si la matière contient de l'azote, celui-ci se sépare à l'état de liberté. On peut encore l'engager dans une combinaison bien définie, telle que l'ammoniaque.

Les matières minérales restent à l'état de cendres.

De la quantité d'acide carbonique produit on déduit le poids du carbone contenu dans le poids de la substance brûlée, car 11 grammes d'acide carbonique renferment 3 grammes de carbone.

De la quantité d'eau fournie par la combustion on déduit le poids de l'hydrogène contenu dans la substance, car 9 grammes d'eau correspondent à 1 gramme d'hydrogène.

Quant à l'azote, si l'on détermine le volume du gaz, on passe du volume au poids; car on sait que 1 centimètre cube pèse $0^{gr},00126$, et 17 grammes d'ammoniaque correspondent à 14 grammes d'azote.

Nous pouvons entrer dans quelques détails sur le procédé pratique; nous les empruntons aux Leçons de M. Cahours.

On brûle une quantité déterminée de la substance à analyser à

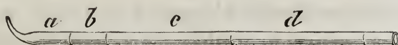
l'aide d'un composé capable de céder facilement son oxygène aux corps combustibles. La combustion s'opère dans un tube de verre peu fusible qu'on entoure de clinquant pour en soutenir les parois, comme le représente la *fig.* 52; ce tube est placé sur une

Fig. 52.



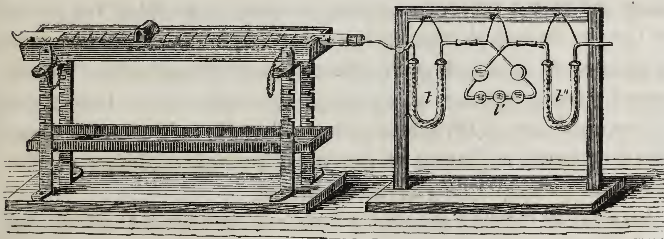
grille en fer. Dans la partie *a* (*fig.* 53), on place, soit de l'oxyde

Fig. 53.



de cuivre grossier, soit un mélange d'oxyde de cuivre et de chlorate de potasse pour fournir de l'oxygène gazeux à la fin de l'opération, quand la substance est d'une combustion difficile. On place en *b* de l'oxyde de cuivre pur. L'espace *c* reçoit un mélange intime de protoxyde de cuivre et de la substance dont on fait l'analyse. Enfin la partie *d* ne contient que de l'oxyde de cuivre. Lorsque tout est disposé, comme l'indique la *fig.* 54, on

Fig. 54.



commence par porter au rouge la partie *d*, puis on chauffe peu à peu le mélange de matière organique et d'oxyde, mettant un charbon rouge quand le dégagement est trop lent, en retirant au contraire quand le dégagement devient trop rapide. On termine l'opération, quand les gaz cessent de se dégager, en chauffant la partie *a* qui contient le chlorate de potasse; on brûle ainsi les dernières portions de carbone.

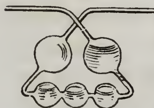
L'eau formée vient se condenser dans le tube *t* rempli de pierre

ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré. Ce tube a été taré : l'augmentation de son poids après l'analyse fera connaître exactement la quantité d'eau dégagée pendant la combustion.

L'acide carbonique privé d'eau se rend par l'intermédiaire d'un caoutchouc dans un appareil *t'*, contenant de la potasse caustique marquant 44 à 45 degrés à l'aréomètre Baumé.

L'absorption s'y fait d'une manière complète, surtout avec le tube à condensation *t''* qui contient de la potasse caustique en morceaux. L'augmentation que ces tubes ont éprouvée permet d'apprécier la proportion d'acide carbonique formé. L'appareil de Liebig, qui contient la dissolution alcaline et qui est représenté *fig.* 55, a pour but de multiplier les surfaces de contact entre les gaz carboniques et la liqueur absorbante.

Fig. 55.



L'oxyde de cuivre dont on fait usage pour ces combustions peut être préparé par diverses méthodes. On peut griller, dans un four à réverbère, de la planure de cuivre et séparer, par des broyages et tamisages successifs et répétés, l'oxyde de cuivre noir auquel la calcination au contact de l'air a donné naissance. Souvent on se contente de griller la planure à sa surface. Mélangée avec de l'oxyde fin, cette substance fournit une matière spongieuse qui se laisse facilement traverser par les gaz qu'il faut brûler. On obtient de l'oxyde de cuivre plus fin que le précédent en faisant dissoudre la planure de cuivre dans l'acide azotique du commerce, en évaporant à sec la liqueur, en calcinant au rouge sombre l'azotate de cuivre ainsi formé. On arrêtera l'opération dès qu'il ne se dégagera plus de vapeurs rutilantes et que toute la masse présentera la couleur caractéristique de l'oxyde de cuivre.

Lorsque la matière soumise à l'analyse ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, et qu'elle est d'une combustion facile, on la mêle dans un mortier de porcelaine ou de verre (*fig.* 56) avec de l'oxyde de cuivre fin, auquel on ajoute de la planure grillée pour en opérer la division. Si la matière est liquide et peu volatile, on l'introduit dans un tube fermé par l'une de ses extrémités, qu'on fait glisser dans le tube à combustion après avoir préalablement introduit dans la partie fermée de la planure

Fig. 56.



de cuivre grillée formant une couche de quelques centimètres de hauteur.

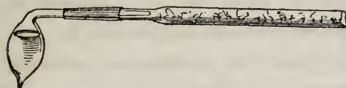
Fig. 57.



Si la matière est liquide et très-volatile, on en remplit une petite ampoule (*fig.* 57) étirée en pointe très-fine qu'on ferme, et que la vapeur brise facilement à la première impression de la chaleur.

Lorsque la matière est volatile à la température de + 10 à + 40 degrés, on réunit l'ampoule au tube de combustion au moyen d'un tube de caoutchouc de la manière indiquée par la *fig.* 58.

Fig. 58.



Enfin pour les substances d'une combustion difficile, comme les houilles ou les résines, on termine l'opération dans un courant d'oxygène, soit qu'on place au fond du tube de verre un mélange de chlorate de potasse et d'oxyde de cuivre, soit qu'on fasse communiquer ce tube avec une cornue contenant du chlorate de potasse, qu'on décompose lorsque la combustion est à peu près terminée, soit, enfin, qu'on mette en communication le tube à combustion avec un gazomètre rempli de gaz sec et pur. La transformation de toute la matière organique, d'une part, en vapeur d'eau, et, d'autre part, en acide carbonique, se trouve complète et tous les produits de la réaction chassés du tube et condensés dans les appareils pesés.

Afin d'éviter que la chaleur ne se propage trop rapidement dans le tube à combustion, ce qui donnerait une combustion trop prompte, on se sert d'un écran en tôle figuré ci-contre (*fig.* 59) qu'on recule vers la partie postérieure du tube à mesure que la décomposition fait des progrès. Pour les combustions ordinaires, on absorbe les dernières traces de l'acide carbonique en balayant l'appareil au moyen d'un courant d'air qu'on détermine en cassant la pointe effilée du tube et aspirant avec la bouche, par les condensateurs qu'on peut encore faire communiquer avec un aspirateur.

Fig. 59.

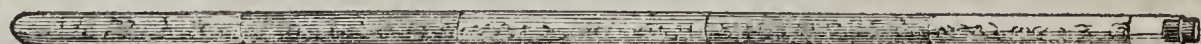


Lorsque la matière qu'on veut analyser contient de l'azote, il faut faire deux analyses. Par la première, dans laquelle on place, dans la partie antérieure du tube, du cuivre métallique pour décomposer les oxydes d'azote qui pourraient, absorbés partiellement par la potasse, donner pour l'acide carbonique un poids trop élevé,

on dose le carbone et l'hydrogène. Dans la seconde analyse on dose l'azote soit par les volumes, soit par les poids, après avoir formé de l'ammoniaque.

Lorsqu'on dose l'azote à l'état de gaz, on introduit au fond d'un tube de verre (*fig.* 60) de 1 mètre environ de longueur 20 à

Fig. 60.



25 grammes de bicarbonate de soude bien sec et pur, par-dessus lequel on verse de l'oxyde de cuivre en quantité telle, qu'il forme une longueur de 5 à 6 centimètres; on ajoute alors le mélange de la substance organique avec la quantité convenable d'oxyde noir de cuivre, qu'on recouvre d'une couche de ce dernier oxyde. On achève, enfin, de remplir le tube avec de la planure de cuivre préalablement grillée, puis réduite par un courant d'hydrogène sec. Dans cet état le cuivre est poreux et doué d'une action énergique sur les gaz qu'il décompose facilement. Lorsque tout est disposé dans cet état, on adapte à l'extrémité du tube à combustion un tube propre à recueillir les gaz en faisant le vide dans tout l'appareil au moyen d'une petite pompe pneumatique.

L'appareil étant disposé convenablement, on commence par chauffer à l'aide de quelques charbons la portion du tube qui contient le bicarbonate de soude, de façon à décomposer au plus les deux tiers de cette substance; les quelques litres d'acide carbonique ainsi dégagés permettent d'expulser la totalité de l'air contenu dans l'appareil. Pour reconnaître si l'expulsion de l'air est complète, on peut en recevoir quelques bulles dans un petit tube de verre bouché et les agiter avec de la potasse; s'il ne reste pas de résidu, il n'y a pas d'air dans le tube. On dispose alors sur la cuve à mercure une éprouvette remplie de ce métal au sommet de laquelle on fait parvenir, à l'aide d'une pipette courbe, une dissolution concentrée de potasse. On met cette éprouvette en communication avec le tube à combustion. On commence alors à chauffer la partie antérieure du tube, puis on avance l'écran de proche en proche jusqu'à ce qu'on arrive à la partie contenant la matière organique. Lorsque la combustion de cette dernière matière commence, ses divers éléments, carbone, hydrogène, azote, se combinent avec l'oxygène de l'oxyde de cuivre, pour former de l'eau,

de l'acide carbonique et des oxydes d'azote; ceux-ci se décomposent au contact du cuivre métallique et rouge qui absorbe l'oxygène et laisse l'azote inaltéré. La vapeur d'eau se condense, l'acide carbonique est absorbé par la potasse, l'azote seul persiste à l'état gazeux.

Lorsque la combustion est complète, on chauffe le dernier tiers du bicarbonate de soude, afin de balayer le tube par ce dégagement d'acide carbonique et faire passer la totalité de l'azote dans l'éprouvette. Lorsque tout dégagement a cessé, on transporte l'éprouvette dans une terrine pleine d'eau; le mercure et la potasse tombent au fond, et le gaz transvasé dans une cloche graduée d'un petit diamètre et placée verticalement, permet de mesurer le volume du gaz. On amène, en faisant descendre plus ou moins la cloche graduée, le niveau de l'eau qu'elle contient à la hauteur du liquide de la terrine dans laquelle elle plonge. Lorsque le gaz s'est mis en équilibre de température, on note son volume v, la température t, la force élastique de la vapeur d'eau f, correspondant à cette température, et la pression barométrique H. Le poids de l'azote est alors donné par la formule

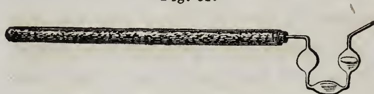
$$P = v \times 0^{gr},001256 \times \frac{1}{1 + 0,00367\,t} \times \frac{H - f}{0,760}.$$

Il ne faut jamais négliger de vérifier la pureté du gaz azote; si la colonne de cuivre n'est pas suffisamment longue ou si le dégagement des gaz est trop rapide, il peut arriver que les gaz ne soient pas intégralement décomposés. S'il n'y a que du protoxyde d'azote, il n'y a pas d'inconvénient, car le protoxyde d'azote contient du gaz azote en volume égal au sien; mais s'il y a du deutoxyde d'azote, comme il ne contient que la moitié de son volume d'azote libre, l'évaluation de l'azote serait trop élevée. Pour reconnaître la présence du bioxyde d'azote dans le gaz provenant de la combustion, il suffit d'examiner la coloration qu'il prend quand on le mélange à l'air. Dans le cas où le gaz se colorerait, on peut déterminer la proportion qu'il renferme en l'agitant avec le sulfate de protoxyde de fer dans l'acide sulfurique concentré.

Ce dosage de l'azote est long et souvent embarrassant; on préfère généralement aujourd'hui transformer en ammoniaque l'azote de la matière organique et doser l'ammoniaque provenant de la décomposition d'un poids déterminé de substance.

Pour transformer en ammoniaque l'azote d'une matière organique, on chauffe cette matière au rouge sombre, avec de la *chaux sodée,* dans un tube à combustion ordinaire, auquel on adapte un tube à boules renfermant de l'acide chlorhydrique étendu, comme le représente la *fig.* 61. Sous l'influence de la matière organique et de la potasse hydratée, l'eau de la potasse fournit de l'hydrogène naissant qui se combine au gaz azote et forme de l'ammoniaque; ce gaz est absorbé par l'acide chlorhydrique avec lequel il forme du sel ammoniac. Lorsque la combustion est complète, on casse la pointe du tube à combustion, puis on aspire, à l'aide d'un tube relié par un tube de caoutchouc à l'appareil à boules, pour faire arriver dans l'acide chlorhydrique la petite quantité d'ammoniaque qui reste encore dans le tube. On détache alors le tube à boules, on verse l'acide qu'il contient dans une capsule de porcelaine, on le lave à plusieurs reprises avec un mélange d'alcool et d'éther; alors on le traite par un excès de bichlorure de platine. Il se forme du chlorure double de platine et d'ammoniaque insoluble qu'on évapore à sec, qu'on lave avec de l'alcool et de l'éther, et qu'on pèse sur un filtre taré et séché à + 100 degrés. Le poids du chlorure double permet de déterminer le poids de l'azote contenu dans le poids de la matière prise pour l'analyse; car $222^{gr},5$ de chlorure double correspondent à 14 grammes d'azote : la proportion $222,5 : 14 :: p : x$ satisfait à la question.

Fig. 61.



On peut rendre cette méthode plus prompte en introduisant dans le tube à boules, au lieu d'acide chlorhydrique, un volume déterminé d'une dissolution titrée d'acide sulfurique; l'ammoniaque se dissout à mesure qu'elle se forme dans l'acide dont elle affaiblit le titre. Une fois l'opération terminée, on détermine de nouveau le titre de la liqueur, puis on le retranche du titre primitif; la différence qui correspond à la proportion d'ammoniaque absorbée est déduite d'un calcul fort simple. L'évaluation de ce titre se fait ordinairement au moyen d'une dissolution de chaux dans de l'eau sucrée; on commence par déterminer le nombre de centimètres cubes de la liqueur alcaline qu'il faut employer pour saturer exactement 10 centimètres cubes de la liqueur acide normale. Pour

obtenir une grande précision, il faut que la liqueur alcaline soit assez étendue pour que la saturation en exige au moins 100 divisions.

En opérant comme nous venons de le faire, on détermine la composition brute de la substance, c'est-à-dire les proportions d'azote, de carbone et d'hydrogène contenus dans 100 parties de la substance. L'oxygène se détermine par différence en ajoutant aux éléments trouvés ce qui est nécessaire pour compléter le poids de la prise d'essai; mais il faut s'assurer que la substance ne contient ni soufre, ni phosphore, ni d'autre principe que ceux que nous venons d'indiquer.

Pour compléter une analyse organique, il faut, après avoir déterminé les proportions des substances élémentaires qui entrent dans 100 parties de la matière analysée, fixer sa formule en équivalents et son poids atomique. Nous renverrons pour cette étude, qui sort trop évidemment du cadre de ces Leçons, aux Traités de Chimie.

Nous terminerons les notions de Chimie organique que nous croyons devoir présenter ici par l'exposé des caractères et des propriétés des matières neutres, acides et fixes ou volatiles que le potier met en œuvre dans les divers actes de sa fabrication. Nous aurons à dire quelques mots des gommes, des sucres, de l'alcool, de l'éther, des acides gras, des huiles essentielles, des graisses, des résines, des vernis, des savons et de quelques matières animales, comme l'albumine, la caséine, la gélatine, etc.

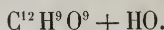
AMIDON, DEXTRINE, GOMMES.

Parmi les produits qu'on retire du règne organique, les uns par leur apparence, par leur manière d'être, se rapprochent des composés de la nature minérale, avec lesquels on pourrait à la rigueur les confondre, surtout dans les composés que nous avons appelés *sels*. A des compositions parfaitement définies, à des propriétés nettement tranchées, ces substances joignent soit la faculté de cristalliser ou de former des combinaisons cristallisables, soit celle de se volatiliser sans décomposition. Ils constituent de véritables espèces, et leur étude comme celle de leur transformation intéresse le chimiste. D'autres, au contraire, incristallisables, nécessaires à l'accomplissement de certains phénomènes de la vie, jouent

pour la plupart un rôle considérable dans les applications industrielles. Dans l'industrie céramique on fait usage de plusieurs de ces substances, et nous mentionnerons : l'amidon pour l'encollage des papiers d'impression, la dextrine pour la préparation des épreuves, les gommes pour le collage des parties rapportées, lorsque ces parties ont été déjà, par des dessiccations suffisamment avancées, amenées à l'état de porosité qui les rend absorbantes.

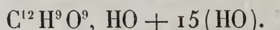
Amidon. — On rencontre dans les cellules de certaines plantes une substance blanche, affectant la forme de grains arrondis, à laquelle on donne le nom d'*amidon* ou de *fécule amylacée*. On l'extrait principalement, pour les besoins de l'industrie, des tubercules de pommes de terre ou des graines de céréales.

L'amidon, privé de toute l'eau qu'il peut retenir, présente une composition qui répond à la formule



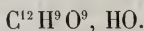
$$C^{12}H^{9}O^{9} + HO.$$

Tel qu'il vient d'être extrait de la pomme de terre ou du froment, après avoir été lavé, puis placé sur un corps poreux susceptible d'absorber l'eau qui mouille les grains, il contient 15 équivalents d'eau, et sa formule devient



$$C^{12}H^{9}O^{9},\ HO + 15(HO).$$

Conservé à l'air sec, il ne retient plus que 4 équivalents, et l'exposition dans le vide sec à + 15 ou 20 degrés enlève encore 2 équivalents d'eau. Chauffé à 125 degrés dans le vide sec, il perd 2 équivalents, et n'en retient plus qu'un, qu'on ne saurait lui enlever sans le détruire complétement. Il a, dans ce cas, pour formule



$$C^{12}H^{9}O^{9},\ HO.$$

Il absorbe 4 équivalents d'eau quand on l'expose au contact de l'air.

Une température de 200 à 220 degrés modifie les propriétés de la fécule sans en changer la composition. Elle devient soluble et constitue un produit isomérique auquel on a donné le nom de *dextrine*. Cette transformation s'effectue avec la fécule à 4 équivalents d'eau quand on la chauffe à 150 degrés dans un tube fermé.

L'*empois* n'est autre chose que la fécule chauffée dans 15 fois

son poids d'eau vers 75 degrés. L'eau se transforme en une masse pâteuse formée par l'exfoliation des grains d'amidon, se gonflant d'abord et se brisant ensuite. L'eau alcalisée, l'eau acidulée d'acide sulfurique font gonfler les grains d'amidon au point qu'au bout de vingt-quatre heures, ils occupent un volume égal à 70 ou 75 fois leur volume primitif.

Lorsqu'on chauffe l'amidon gonflé dans l'eau, vers 150 degrés la fécule semble se dissoudre; elle forme un liquide transparent: par le refroidissement, il se sépare des grains de fécule inaltérée; à 160 degrés, la dissolution de l'amidon paraît complète : il se forme de la dextrine; à 180 degrés, la dextrine se transforme en sucre de raisin. L'amidon, l'empois et la dextrine sont identiques sous le rapport de la composition chimique; ils ne diffèrent que sous le rapport de l'agrégation.

A l'action des acides et des alcalis étendus nous devons ajouter celle des acides concentrés. Si l'on emploie de l'amidon à l'état solide et de l'acide sulfurique concentré, il se forme une combinaison cristallisable. L'acide azotique monohydraté dissout l'amidon et forme un composé dérivé de l'amidon par la substitution d'une molécule de vapeur nitreuse à l'équivalent de l'hydrogène que forme la molécule d'eau qu'on ne peut enlever sans décomposer la fécule. La xyloïdine ainsi formée se dissout dans un excès d'acide qui forme des vapeurs rutilantes et donne comme produit final de l'acide oxalique.

Dextrine. — Nous avons dit précédemment sous quelles influences l'amidon se transformait en dextrine. Parmi les agents qu'on peut faire intervenir pour obtenir cette métamorphose, deux surtout sont mis à profit pour obtenir la dextrine dont les arts ont besoin. On emploie, soit la chaleur seule, soit la chaleur aidée de quelques millièmes d'acide azotique.

La première présente d'assez grandes difficultés, parce que la fécule exige pour se former en dextrine une température d'autant plus élevée qu'elle est plus sèche, et que la coloration augmente avec la température; il convient de n'opérer que sur de la fécule à peine desséchée et d'opérer à la fois sur une masse considérable.

Lorsqu'on facilite la transformation de la fécule en dextrine, au moyen d'acide azotique, il faut répartir uniformément sur la fécule 0,002 d'acide azotique à 40 degrés. A cet effet on étend cet

acide d'une proportion d'eau telle, que la fécule puisse absorber tout le liquide. On égrène la matière, puis on la fait sécher dans un courant d'air et dans une étuve entre 100 et 110 degrés.

Ainsi préparée, la dextrine est à peine colorée. Elle possède exactement la même composition que la fécule; elle en diffère complétement en ce qu'elle est soluble dans l'eau chaude et dans l'eau froide. Pure, cette substance est incolore et non colorable par l'iode qui bleuit l'amidon. L'acide azotique la convertit, par l'ébullition, en acide oxalique. L'alcool étendu la dissout; concentré, il ne la dissout pas. La dextrine est employée pour faire des réserves dans l'application des couleurs de fonds; elle remplacerait la gomme dans les usages auxquels les potiers emploient cette dernière matière.

Gommes. — On donne le nom de *gommes* à des produits naturels qui s'écoulent spontanément de certains arbres, et qui sont doués de la propriété de former avec l'eau des liquides épais et mucilagineux. Ces corps, qui diffèrent sous plusieurs rapports, jouissent de la propriété commune d'être insolubles dans l'alcool, et de se transformer en acide mucique sous l'influence de l'acide azotique.

Les diverses gommes sont formées par trois principes immédiats qui présentent la même composition que la cellulose, l'amidon et la dextrine, et qu'on a désignés par les noms d'*arabine*, de *cérasine* et de *bassorine*.

Arabine. — L'arabine forme la presque totalité de la gomme arabique et de la gomme du Sénégal. Elle se dissout très-facilement dans l'eau; la dissolution est épaisse, visqueuse, insipide, inodore, laissant par l'évaporation un vernis brillant. Lorsque la dissolution contient 0,18 d'arabine, elle cesse de traverser les filtres. Elle est insoluble dans l'alcool, et se transforme en glucose par une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique affaibli.

Le sous-acétate de plomb la précipite complétement de sa dissolution aqueuse. Une dissolution concentrée d'arabine se prend en une masse gélatineuse, quand on la broie avec le quart de son poids de borate de soude. L'acide azotique la transforme à l'aide de la chaleur en acide mucique.

L'arabine s'extrait de la gomme arabique par des lavages à l'eau jusqu'à complet épuisement.

Cérasine. — Lorsqu'on épuise par l'eau froide les gommes que

produisent généralement les arbres de nos pays, comme les pruniers, les cerisiers, etc., on obtient un résidu plus ou moins abondant présentant la même composition que l'arabine, mais en différant complétement par son insolubilité dans l'eau froide. Cette matière, qu'on nomme *cérasine*, se transforme entièrement en arabine par l'ébullition dans l'eau.

Bassorine. — La bassorine, qu'on rencontre en grande quantité dans la gomme adragante et dans la gomme de Bassora, se gonfle dans l'eau froide, mais sans s'y dissoudre. Une ébullition prolongée la change en arabine. La cérasine et la bassorine, de même que l'arabine, se convertissent en glucose sous l'influence de l'acide sulfurique affaibli ; elles se transforment en acide mucique par l'action de l'acide azotique.

Les gommes sont employées dans la préparation de quelques encollages et de quelques mordants ; elles doivent, pour être d'un bon usage, ne laisser au feu que peu de cendres et se volatiliser sans boursouflement.

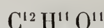
Sucre. — On désigne sous le nom de *sucres* toutes les substances susceptibles d'éprouver la fermentation alcoolique. Autrefois on classait parmi les sucres toutes les matières douées d'une saveur douceâtre, quoique jouissant des propriétés les plus dissemblables.

On distingue deux variétés de sucre : la première, qu'on désigne sous le nom de *sucre de canne* ou de *sucre de betterave*, se sépare de ses dissolutions sous forme de cristaux volumineux ; la seconde, à laquelle on donne le nom de *sucre de raisin* ou de *glucose*, cristallise mal et peut dériver facilement de la première. On n'a pu jusqu'à ce jour transformer le sucre de raisin en sucre de canne.

Dissoutes dans l'eau, ces deux variétés de sucre, qui présentent des saveurs très-différentes, peuvent être facilement distinguées l'une de l'autre, soit par l'action qu'elles exerçent sur la lumière polarisée, soit par la manière dont elles se comportent avec une dissolution de tartrate de cuivre dans la potasse, la variété cristallisable n'exerçant aucune action sur ce réactif, même à la température de l'ébullition, tandis que la seconde, au contraire, en opère immédiatement la décomposition en précipitant de l'oxydule de cuivre.

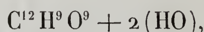
Le sucre de canne ne se transforme en alcool et en acide carbonique, sous l'influence des ferments et de l'eau, qu'après avoir été converti d'abord en sucre de raisin.

Sucre de canne. — La composition du sucre de canne est représentée par la formule



$$C^{12}H^{11}O^{11}$$

à l'état cristallisé. Mais la nature des combinaisons cristallines qu'il orme avec certains oxydes métalliques permet de représenter sa constitution par la formule



$$C^{12}H^{9}O^{9} + 2(HO),$$

dans laquelle 2 équivalents d'eau peuvent être remplacés en tout ou en partie par des oxydes métalliques. A l'état de pureté, le sucre est blanc; il cristallise en prismes rhomboïdaux à sommets dièdres dont la densité égale 1,606. Le sucre se dissout dans le tiers de son poids d'eau froide, il est très-soluble dans l'eau chaude. L'alcool faible le dissout assez bien; l'alcool absolu n'en dissout pas à froid. L'acétate de plomb neutre ou basique ne le précipite pas de ses dissolutions, ce qui permet de le séparer d'un grand nombre de produits.

Le sucre, soumis à la température de 210 à 220 degrés, abandonne de l'eau de constitution et brunit; il se transforme en caramel. Au-dessus de ces températures, la décomposition est complète; il se dégage des gaz carburés, de l'eau, de l'acide acétique, des matières goudronneuses : il reste un résidu charbonneux, brillant et caverneux.

Une dissolution de sucre maintenue pendant plusieurs heures à la température de l'ébullition se convertit en sucre de raisin; les acides non oxygénants opèrent la même transformation. L'acide azotique du commerce forme d'abord de l'acide *saccharique*, puis de l'acide oxalique. L'acide azotique fumant, soit seul, soit en mélange avec l'acide sulfurique concentré, change le sucre à froid sans dégagement gazeux en un produit insoluble dans l'eau, explosif et possédant une composition analogue à celle du pyroxyle.

La chaux, la baryte, la strontiane, l'oxyde de plomb se dissolvent dans l'eau sucrée; il se fait de véritables combinaisons auxquelles on a donné le nom de *sucrates* et qu'on peut représenter

par les formules

$$C^{12}H^{9}O^{9}(CaO, HO)HO, \quad \text{sucrate de chaux;}$$
$$C^{12}H^{9}O^{9}(BaO, HO)HO, \quad \text{sucrate de baryte;}$$
$$C^{12}H^{9}O^{9}, 2(PbO)HO, \quad \text{sucrate de plomb;}$$

car elles perdent toutes, par une chaleur convenable, 1 équivalent d'eau.

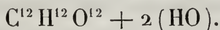
Le sucre contiendrait 2 équivalents d'eau basique qui ne pourraient être remplacés en totalité que par l'oxyde de plomb; la baryte et la chaux n'enlèveraient qu'un seul équivalent. La potasse et la soude transforment le sucre en une matière noire qu'on appelle *acide kalisaccharique*.

Glucose. — On donne le nom de *glucose* à tous les sucres d'origine variée qu'on retire des fruits acides et qui, sous le point de vue chimique, présentent des réactions identiques. Il constitue principalement cette matière blanche pulvérulente qu'on trouve abondamment dans les raisins secs : c'est une matière sucrée, soluble à chaud dans l'alcool concentré. Le sucre de raisin est moins soluble à froid que le sucre de canne; il faut $1\frac{1}{2}$ partie d'eau pour dissoudre 1 partie de sucre; mais il est beaucoup plus soluble à chaud. A froid, 20 parties d'alcool dissolvent 1 partie de sucre. A la température de 100 degrés, le sucre fond; chauffé plus fortement, il perd une partie de son eau; chauffé plus fortement encore éprouve une altération complète. Le sucre de raisin ne diffère du sucre de canne que par 3 équivalents d'eau qu'il possède de plus que ce dernier. La formule qui représente sa composition est donc



$$C^{12}H^{14}O^{14}$$

qu'on peut écrire



$$C^{12}H^{12}O^{12} + 2(HO).$$

L'acide sulfurique concentré mis en présence, à froid, du sucre de raisin, peut s'y unir et former un acide *sulfosaccharique*, dans lequel les propriétés de l'acide sulfurique n'existent plus. L'acide azotique le transforme d'abord en acide saccharique, puis en acide oxalique.

Le glucose résulte de la transformation que subit l'amidon sous l'influence des acides étendus et notamment de l'acide sulfurique. Sous ce régime, l'amidon se convertit d'abord en dextrine, puis en sucre de raisin.

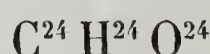
L'amidon se transforme encore en glucose sous l'influence de la *diastase*, ferment particulier, qui se développe dans l'acte de germination des diverses céréales et principalement de l'orge. Cette matière opère, à 60 ou 75 degrés, sous un petit volume, la transformation en glucose de quantités considérables de fécule.

Les matières sucrées ont été souvent employées dans la peinture en couleurs vitrifiables pour former des mordants. Nous en ferons connaître les avantages et les inconvénients.

On a fait usage, dans le même but, de matières analogues aux matières sucrées proprement dites, comme le sucre de lait et la mannite.

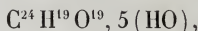
Lactose. — Cette matière se rencontre à l'état de dissolution dans le lait de tous les mammifères; il suffit pour obtenir le *petit lait*, qui le fournit par évaporation, d'ajouter dans du lait bouillant quelques gouttes de vinaigre ou d'acide sulfurique affaibli : la caséine et le beurre se séparent immédiatement sous forme de gros flocons.

Le sucre de lait se présente sous forme d'une substance blanche, translucide, croquant sous la dent, qu'on obtient à l'état de pureté parfaite après deux ou trois cristallisations successives. Il se sépare de ses dissolutions aqueuses sous forme de prismes à quatre pans terminés par des pyramides quadrangulaires. Sa saveur est douce; il a pour formule



$$C^{24}H^{24}O^{24}$$

qu'on peut écrire



$$C^{24}H^{19}O^{19}, 5(HO),$$

il est inaltérable à l'air, il se dissout dans 6 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Les acides minéraux étendus, et particulièrement l'acide sulfurique, le convertissent en glucose à la température de l'ébullition.

L'acide azotique le transforme à chaud en un mélange d'acide oxalique et d'acide mucique. Sous l'influence de la levûre de bière il se dédouble en alcool et en acide carbonique. La caséine pure le change en acide lactique; enfin, cette même substance, en état de décomposition, le transforme en acide butyrique.

Mannite. — On rencontre ce principe dans plusieurs plantes; elle constitue la majeure partie de la manne qui lui doit sa saveur

sucrée. Il suffit pour l'avoir à l'état de pureté de traiter cette dernière par l'alcool bouillant et de filtrer la liqueur. La mannite se sépare, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles quadrilatères d'une grande blancheur. On l'extrait du jus de betterave fermenté: elle se produit toutes les fois que le sucre éprouve la *fermentation visqueuse*. Pure et cristallisée dans l'alcool, la mannite est incolore, transparente et d'un éclat soyeux; elle fond sans perdre de son poids sous l'influence de la chaleur, et se résout en un liquide qui se prend, par refroidissement, en masse incolore. L'eau la dissout en forte proportion; peu soluble à froid dans l'alcool, elle s'y dissout en forte proportion quand il est bouillant. L'acide azotique la convertit en acide saccharique, puis en acide oxalique.

ALCOOL. — Nous avons dit que, sous l'influence de certains agents dans des conditions déterminées, le sucre se dédoublait en alcool et en acide carbonique.

Fermentation alcoolique. On désigne sous le nom de *fermentation* une altération spontanée survenue dans une masse de matière organique par la seule présence d'une matière active à laquelle on donne le nom de *ferment*, sans que celle-ci prenne ou cède la moindre chose au corps dont elle opère la décomposition. Le rôle de cet agent, entouré de mystère, est analogue à celui que remplit, dans certaines conditions, le noir de platine; il se borne à dédoubler des molécules complexes en molécules beaucoup plus simples.

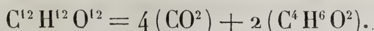
Pour déterminer la fermentation, il faut réunir certaines circonstances, savoir : une température de 20 à 25 degrés, de l'eau, le contact de l'air, une matière azotée qui constitue le ferment, une matière organique en décomposition.

Dans le cas particulier de la fermentation alcoolique qui nous permettra de comprendre les phénomènes de la pourriture des pâtes céramiques, les éléments du sucre se dissocient pour donner naissance à deux composés plus simples, l'acide carbonique et l'alcool. Si nous représentons par la formule



$$C^{12}H^{12}O^{12}$$

la formule du sucre de raisin desséché vers 130 degrés, on aura



$$C^{12}H^{12}O^{12} = 4(CO^2) + 2(C^4H^6O^2).$$

Si la réaction a lieu sur du sucre de raisin cristallisé, on obtient

avec les deux molécules d'alcool les deux molécules d'eau. Avec ce sucre, la fermentation marche rapidement; avec le sucre de canne, elle est beaucoup plus lente, parce qu'il faut d'abord que le sucre de canne se transforme en sucre de raisin, le seul capable de se convertir en alcool. On peut distinguer à titre général, à l'égard du ferment dans son contact avec les matières sucrées, trois résultats de nature bien différente. Dans les raisins le ferment n'existe pas encore, mais il tend à se produire avec la plus grande facilité sous l'influence de l'air; dans le contact de la levûre de bière avec le glucose, le ferment existe, mais il se détruit en même temps qu'il se développe; enfin, dans la fermentation de la bière, le ferment naît, agit et se reproduit. Nous insisterons sur ces phénomènes qui nous permettront d'expliquer la pourriture des pâtes. On admet que le ferment est une sorte d'être organisé qui, par le fait de son développement, absorbe à son profit la force au moyen de laquelle sont unies les molécules du corps qui fermente, et détermine le dédoublement du sucre en alcool et en acide carbonique.

Mais plusieurs causes tendent à favoriser la fermentation, d'autres au contraire s'y opposent et l'arrêtent même d'une manière complète. C'est ainsi que de petites quantités d'acide paraissent favoriser la formation de l'alcool; une quantité plus considérable, au contraire, tend à la diminuer. Les alcalis employés à faible dose retardent la fermentation, mais au bout d'un certain temps elle reparaît avec son activité normale. L'acide oxalique, l'acide sulfhydrique, l'acide arsénieux, la strychnine et généralement les substances qui sont plus ou moins toxiques, détruisent la fermentation. Bien plus, la nature du ferment modifie les produits auxquels donne naissance la matière qui fermente : c'est ainsi que la levûre de bière transforme le sucre en alcool et en acide carbonique; que la caséine fraîche le convertit en acide lactique; que la caséine en putréfaction forme de l'acide carbonique, de l'hydrogène et de l'acide butyrique. Dans tous les cas, pour que le phénomène puisse s'accomplir, la présence de l'air est nécessaire, car le jus provenant de l'expression de grains de raisin peut être conservé d'une manière indéfinie sous une cloche remplie de mercure; quelques bulles d'air déterminent promptement un bouillonnement tumultueux accompagné de dégagement d'acide carbonique et de formation d'alcool.

Alcool. — L'alcool formé par la fermentation aux dépens du sucre est facilement isolé des liquides fermentés par la distillation au bain-marie dans un alambic de la forme représentée par la *fig.* 62, en ne recueillant que les premiers produits; mais quelque précaution qu'on prenne, on ne peut obtenir ainsi de l'alcool pur; on ne distille que de l'alcool ordinaire à 36 degrés. L'alcool pur peut s'extraire, soit des eaux-de-vie, soit de l'esprit-de-vin du commerce, par divers procédés. Le plus simple consiste à rectifier plusieurs fois sur de la chaux vive réduite en poudre l'esprit-de-vin ordinaire. On opère comme l'indique la *fig.* 63. On laisse les

Fig. 62.

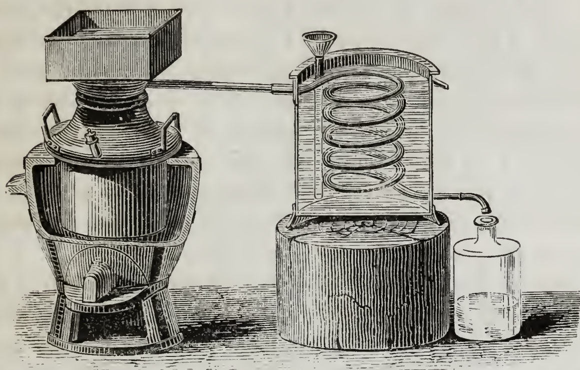
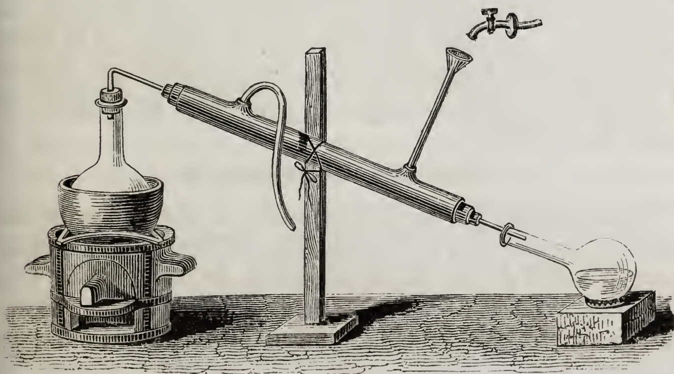


Fig. 63.



matières en contact pendant douze à vingt-quatre heures dans un ballon chauffé sur un bain-marie, puis on distille; en répétant cette opération à deux ou trois reprises, on obtient l'alcool entièrement privé d'eau.

L'alcool pur est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur faible, mais agréable. Sa densité égale 0,795, à la température de 15 degrés; il reste liquide même à la température de — 90 degrés; il bout à 78 degrés: la densité de sa vapeur est égale à 1,601. Aux températures élevées, la vapeur de l'alcool se décompose en donnant naissance à des produits nombreux et variés; mêlée dans les rapports de 1 à 3 avec de l'oxygène pur, elle détone avec violence quand on fait passer une étincelle électrique dans ce mélange. Il se forme de l'acide carbonique et de l'eau pendant cette combustion. L'alcool brûle avec une flamme d'un bleu pâle.

Abandonné dans un vase mal fermé, au contact de l'air, l'alcool en absorbe lentement l'oxygène et s'acidifie; il se forme d'abord de l'aldéhyde, puis de l'acide acétique. L'aldéhyde dérive de l'alcool par la perte de 2 équivalents d'hydrogène



$$C^4H^6O^2 = C^4H^4O^2 + H^2,$$

et l'acide acétique dérive de l'aldéhyde par la fixation de 2 équivalents d'oxygène



$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

Lorsque l'alcool brûle dans l'air, sa combustion n'est jamais complète, il se forme de l'aldéhyde; ce même produit se forme encore lorsqu'on traite par le chlore ou le brome l'alcool lui-même. Le potassium et le sodium attaquent l'alcool anhydre; il se forme avec dégagement d'hydrogène une masse cristallisée qui contient 1 équivalent de métal à la place de 1 équivalent d'hydrogène, en vertu de la réaction



$$C^4H^6O^2 + K = C^4H^5KO^2 + H.$$

L'alcool dissout presque tous les acides; il peut résulter de leur réaction mutuelle trois sortes de produits différents : tantôt l'alcool perd la moitié de son eau et se convertit en éther, comme avec les acides avides d'eau, acide sulfurique ou phosphorique; tantôt, comme avec les acides acétique, oxalique, benzoïque, il se forme des composés neutres; tantôt, comme avec les acides sulfurique et

phosphorique, les composés qui se forment sont acides. Si l'acide cède facilement son oxygène, comme les acides chlorique, chromique, etc., l'alcool est détruit, et des produits de composition plus simple prennent naissance.

L'alcool et les acides produisent par simple mélange des résultats curieux. L'acide sulfurique concentré mêlé d'alcool pur n'agit sur aucun carbonate neutre; il déplace l'acide acétique de sa combinaison avec la potasse. L'acide chlorhydrique dissous dans l'alcool n'agit pas sur le carbonate de potasse, il décompose facilement, au contraire, les carbonates de soude, de strontiane, de chaux. L'acide azotique mêlé d'alcool ne décompose pas le carbonate de potasse; il agit vivement, au contraire, sur ceux de strontiane et de chaux : les acides acétique et tartrique dissous dans l'alcool ne décomposent aucun carbonate.

L'alcool possède un pouvoir dissolvant considérable. Il dissout les hydrates de potasse et de soude, mais il s'altère en présence de ces agents sous l'influence de la chaleur. Vers 210 degrés, il se dégage de l'hydrogène, et la dissolution contient de l'acétate alcalin, ce qu'exprime la formule



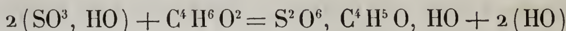
$$C^4H^6O^2 + KO,\ HO = C^4H^3O^3,\ KO + 4H,$$

l'alcool dissout les sulfures alcalins et terreux; les chlorures, bromures et iodures se dissolvent en général dans l'alcool et forment avec ce produit des combinaisons définies et cristallisées.

L'alcool s'unit à beaucoup de sels, et forme des combinaisons cristallisables dans lesquelles il paraît jouer le rôle de l'eau de cristallisation. L'alcool dissout le soufre et le phosphore, mais principalement les huiles fixes et les essences. On l'emploie dans les arts céramiques pour dissoudre les matières grasses et pour nettoyer les pinceaux et les planches gravées encrassées de couleurs.

Éther. — L'éther peut être employé dans les mêmes conditions; nous en ferons connaître les principales propriétés. Si l'on fait un mélange d'acide sulfurique au maximum de concentration et d'alcool absolu, on observe un assez grand dégagement de chaleur. Si l'on étend d'eau la liqueur refroidie et qu'on ajoute du carbonate de baryte en poudre fine, il se dépose du sulfate de baryte, en même temps qu'un sel soluble existe en dissolution; il se sépare par évaporation sous forme de tables éclatantes. L'acide qui

reste dissous, quand on traite le sel par l'acide sulfurique, est l'acide *sulfovinique;* la formule



$$2(SO^3, HO) + C^4H^6O^2 = S^2O^6, C^4H^5O, HO + 2(HO)$$

rend compte de la réaction. Si l'on chauffe dans une cornue de verre le mélange d'acide sulfurique et d'alcool, il ne tarde pas à bouillir, et le point d'ébullition s'élève peu à peu pour rester stationnaire pendant quelque temps entre 136 et 137 degrés. Il passe à la distillation un mélange d'eau, d'alcool et d'un liquide particulier qu'on lave à l'eau pour le priver d'alcool, et qu'on rectifie sur du chlorure de calcium au bain-marie: c'est l'éther connu sous le nom d'*éther sulfurique.*

L'éther pur est un liquide très-mobile, d'une odeur forte et pénétrante, d'une saveur brûlante, bouillant à 35 degrés. Sa densité égale 0,73 à 12 degrés; celle de sa vapeur égale 2,565. L'éther est un corps très-combustible qui forme avec l'oxygène des mélanges explosifs; il ne faut donc manier ce corps qu'avec le plus grand soin, lorsqu'on opère dans une pièce éclairée. L'éther a pour formule



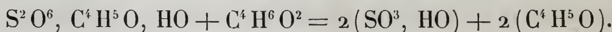
$$C^4H^5O;$$

il dérive donc de l'alcool par l'élimination de 1 équivalent d'eau



$$C^4H^5O + HO = C^4H^6O^2;$$

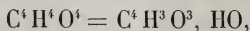
mais il ne paraît pas qu'il soit simplement le résultat de l'action sur l'alcool de l'acide sulfurique qui absorberait l'équivalent d'eau, car une quantité déterminée d'acide pourrait servir à l'éthérification de masses indéfinies d'alcool. On admet généralement aujourd'hui que l'éther résulte de l'action de 1 équivalent d'alcool sur l'acide sulfovinique en vertu de la réaction



$$S^2O^6, C^4H^5O, HO + C^4H^6O^2 = 2(SO^3, HO) + 2(C^4H^5O).$$

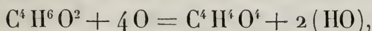
L'éther est employé dans les laboratoires et dans l'industrie pour dissoudre les corps gras, les huiles, les résines, etc.

Acide acétique. — Lorsqu'on soumet un mélange d'alcool et d'oxygène, dans certaines conditions, ou d'aldéhyde et d'oxygène, on obtient un composé nouveau, acide, qui n'est que l'acide du vinaigre et qu'on nomme *acide acétique;* il a pour formule



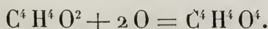
$$C^4H^4O^4 = C^4H^3O^3, HO,$$

dans laquelle 1 équivalent d'eau peut être remplacé par 1 équivalent d'oxyde métallique pour former un sel. Il dérive de l'alcool par la relation



$$C^4H^6O^2 + 4O = C^4H^4O^4 + 2(HO),$$

et de l'aldéhyde par la relation



$$C^4H^4O^2 + 2O = C^4H^4O^4.$$

L'acide acétique au maximum de concentration est solide jusqu'à + 17 degrés; à cette température, il fond et bout à 120 degrés. Son odeur est caractéristique et suffocante, mais agréable lorsqu'elle est étendue dans beaucoup d'air. Sa saveur est mordante, caustique et très-acide. Il attire l'humidité de l'air, il se mêle en toutes proportions avec l'alcool, l'eau, l'éther et quelques huiles essentielles; il dissout le camphre et quelques résines. Son mélange avec l'eau pure possède une plus grande densité que l'acide concentré; il se fait une contraction. Le maximum de densité correspond au mélange de 77 d'acide concentré et 23 d'eau pure; il bout à 104 degrés et a pour formule

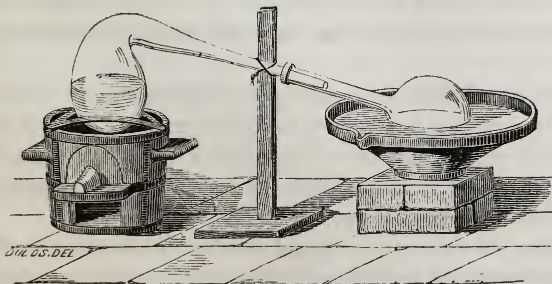


$$C^4H^3O^3 + 3(HO).$$

L'acide acétique au maximum de concentration distille sans altération, mais sa vapeur se dédouble, au rouge dans un tube de porcelaine, en eau, acide carbonique et *acétone;* elle brûle avec une flamme bleue.

L'acide acétique au maximum de concentration s'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique concentré et pur sur l'acétate de soude desséché. En plaçant, comme l'indique la *fig.* 64, les matières

Fig. 64.



dans une cornue de verre à laquelle on adapte une allonge engagée dans un récipient tubulé, l'acide vient se condenser dans ce dernier. Dans les pharmacies, on s'est longtemps procuré de l'acide acétique concentré, qu'on désignait sous le nom de *vinaigre radical,* en soumettant à la distillation de l'acétate de protoxyde de cuivre.

Dans les arts, on prépare l'acide acétique sur une grande échelle, soit par l'oxydation des liqueurs alcooliques, soit par la distillation du bois. Le vin fermente facilement, et se transforme en acide qui sert comme vinaigre de table dans l'économie domestique.

Les arts céramiques consomment des quantités notables d'acide acétique, en raison de la viscosité que cet acide communique à des eaux pures tenant en suspension des matières pesantes comme les glaçures des poteries. Il faut donner la préférence aux vinaigres de vin sur les vinaigres de bois, qui dissolvent généralement une beaucoup plus forte proportion de matières étrangères carbonées; ces derniers laissent à la calcination du charbon difficile à brûler, dont la présence réduirait à l'état métallique l'oxyde de plomb contenu dans la glaçure.

ESSENCES. — On donne le nom d'*essences* ou d'*huiles essentielles* à certains produits de sécrétion qui se rencontrent en quantité plus ou moins considérable dans différents végétaux; ces huiles ne sont pas indifféremment distribuées dans toutes les parties de la plante, et les divers organes d'un même végétal peuvent souvent sécréter des huiles fort différentes.

Plusieurs de ces essences sont usitées dans les arts qui touchent à la céramique. Les essences de térébenthine et de lavande sont employées comme délayants dans la peinture en couleurs vitrifiables; elles peuvent être remplacées par d'autres essences. Nous dirons donc ici les principales propriétés de ces substances particulières.

Les huiles volatiles sont principalement formées de deux principes, l'un liquide à la température ordinaire qu'on nomme *éléoptène,* l'autre solide, généralement fusible à une température assez basse, qu'on nomme *stéaroptène*. Le camphre, par exemple, est une véritable huile concrète.

Les unes, et c'est le plus grand nombre, renferment deux éléments seulement, le carbone et l'hydrogène; les autres renferment

en outre de l'oxygène. Les huiles pesantes sont ordinairement oxygénées; il est quelques huiles qui renferment en outre de l'azote et du soufre, mais ces dernières sont en assez petit nombre.

Dans toutes les huiles volatiles, le carbone est à l'hydrogène dans un rapport plus grand que celui de 1 à 1, rapport qu'on rencontre dans le gaz oléfiant et ses congénères. On s'explique alors comment il se fait que ces produits brûlent avec une flamme fuligineuse; une portion considérable du carbone échappant à la combustion se dépose dans l'intérieur de la flamme et la refroidit en la privant de son éclat.

Quelle que soit l'origine des huiles volatiles, on peut les ramener à quatre types bien définis et les classer de la manière suivante : genre hydrocarbure, genre alcool, genre aldéhyde, genre acide.

Quant aux essences sulfurées, elles forment un groupe à part. Dans le genre hydrocarbure, on trouve l'essence de térébenthine, qui a pour formule



$$C^{20}H^{16},$$

et les essences de même composition, qui ont des points d'ébullition, des densités, des pouvoirs rotatoires et réfringents différents; les huiles volatiles oxygénées sont toujours accompagnées d'huiles hydrocarbonées. Le carbure d'hydrogène est souvent isomère avec l'essence de térébenthine. Il joue sans doute un rôle important dans la végétation, et c'est peut-être le point de départ des huiles oxygénées; il existe souvent, en effet, entre ces deux corps des relations très-simples, car le second dérive du premier par simple substitution.

En présence de l'air et de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, les carbures d'hydrogène peuvent fixer l'un ou l'autre de ces éléments ou tous deux à la fois, et produire soit des résines, soit des hydrates. La formation des résines est probablement liée d'une manière intime à l'existence de ces carbures d'hydrogène qui les accompagnent toujours en proportions plus ou moins considérables; ici cependant se présente une difficulté considérable sur la dérivation de ces produits. La colophane résulterait, en effet, d'une simple oxydation des carbures d'hydrogène contenus dans la térébenthine; suivant plusieurs chimistes, au contraire, dans le cas qui nous occupe, le carbone et l'hydrogène ne se retrouveraient

plus dans le rapport qui constitue l'essence de térébenthine. Il semble qu'il y a perte d'hydrogène et substitution d'oxygène.

On observe dans ces phénomènes des faits importants. Tant que la quantité d'oxygène fixée reste proportionnelle à la quantité d'hydrogène enlevée, la résine reste parfaitement neutre, ainsi qu'on l'observe pour les *sous-résines;* s'il y a fixation d'un excès d'hydrogène, la résine qui prend naissance jouit, au contraire, de propriétés acides.

Résines. — On désigne sous le nom de *résines* des produits qu'on rencontre dans presque tous les végétaux, tantôt en proportions insignifiantes, tantôt en quantités assez notables pour qu'on puisse en tirer parti dans les diverses industries.

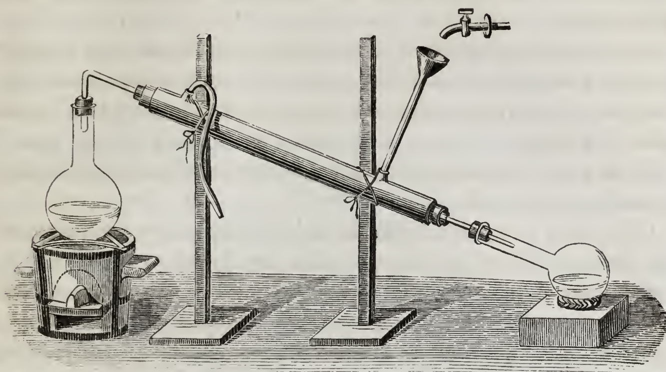
Les résines qu'on trouve dans le commerce ont été retirées des végétaux qui les contiennent par deux méthodes différentes. La première méthode consiste à faire soit des ouvertures accidentelles, soit des incisions calculées; il s'écoule des blessures faites aux arbres des mélanges en proportions variables d'huile volatile et de résine. Généralement assez fluide au moment de son expansion, la résine se durcit avec le temps, par suite soit de la volatilisation, soit de la résinification. On sépare l'huile essentielle par la distillation; la résine reste pour résidu.

Par la seconde méthode, on réduit la matière ligneuse en fragments qu'on épuise par l'alcool. Le mélange est distillé, l'alcool passe à la distillation, tandis que la résine se sépare sous forme d'une masse fondue qui se solidifie par le refroidissement. L'appareil figuré ci-contre (*fig.* 65) donne une idée de la manière dont l'opération s'exécute.

A l'état de pureté, les résines sont généralement sans saveur et sans odeur; elles sont solides, fixes, quelquefois incolores, le plus ordinairement colorées en jaune ou en brun. Insolubles dans l'eau, elles se dissolvent dans l'alcool bouillant, dans l'éther, dans les huiles grasses et dans les huiles volatiles. Elles ne cristallisent pas. Soumises en vases clos à l'action de la chaleur, elles donnent naissance à des gaz carburés et à des produits liquides de composition variable; elles laissent, en outre, un résidu de charbon plus ou moins considérable. Chauffées à l'air libre, elles brûlent avec une flamme rougeâtre en répandant d'épaisses fumées. L'oxygène et l'air secs n'exercent, à froid, aucune action sur les résines. Le soufre

et le phosphore s'unisssent par fusion avec un grand nombre de résines.

Fig. 65.

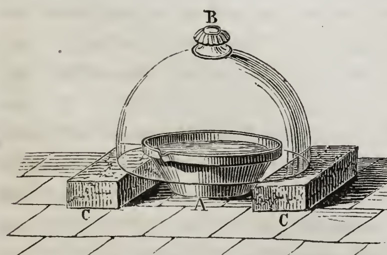


Les résines servent à fabriquer les différents vernis.

Les résines qui se forment par le contact à l'air des essences de térébenthine et de lavande, et qui se dissolvent dans l'essence inaltérée pour les rendre poissantes, sont connues sous les noms d'*essence grasse de térébenthine* et d'*essence grasse de lavande;* elles sont employées par les peintres et doreurs de porcelaines comme mordants, afin de donner à leurs peintures d'ébauche assez d'adhérence pour que les dessous ne se délayent pas pendant les retouches.

Pour préparer ces essences grasses, on place dans une capsule sous l'influence de la radiation solaire de l'essence nouvellement distillée, et, pour éviter que les poussières de l'atmosphère ne viennent les souiller, on couvre cette capsule d'une cloche de verre, ainsi que le représente la *fig.* 66. On transvase l'essence grasse dans un flacon pour la conserver, lorsqu'elle a pris, par l'exposition à l'air, une consistance convenable.

Fig. 66.



Vernis. — Les vernis ne sont que des dissolutions de principes résineux dans certains excipients qui, couchés sous une faible épaisseur sur des corps solides, communiquent à leur surface un éclat vitreux.

Les liquides employés à la confection des vernis sont l'alcool, les huiles volatiles et les huiles grasses; de là trois espèces de vernis, les *vernis à l'esprit-de-vin*, les *vernis à l'essence* et les *vernis gras*. Les premiers sont très-siccatifs, les derniers le sont moins, mais ils sont très-résistants, quand ils ont atteint le degré de dessiccation convenable.

On se sert de vernis, dans les arts céramiques, pour recouvrir certaines parties de poteries poreuses sur lesquelles il convient de peindre des sujets décoratifs avant que la pièce soit cuite en pâte. Les ornements en bleu sous-couverte, appliqués sur la porcelaine de Sèvres, sont disposés à l'essence sur une couche de vernis qu'on brûle avant la mise en glaçure. Nous reviendrons plus loin sur ce sujet intéressant.

CORPS GRAS NEUTRES.

On rencontre dans les végétaux et les animaux des substances insolubles dans l'eau, tantôt liquides, tantôt solides, auxquelles on donne le nom d'huiles ou de graisses. Ces corps, qui tachent le papier à la manière des huiles volatiles, en diffèrent en ce que la tache est permanente, tandis qu'avec ces dernières, elle disparaît avec le temps. Ces corps en diffèrent en outre par la saveur et par l'odeur, celles-ci étant sans odeur; les essences au contraire ont une saveur âcre et forte.

Les corps gras fournis par le règne animal ou végétal sont généralement neutres; avec le temps il s'y développe des acides, qui tantôt sont dépourvus d'odeur comme la graisse elle-même, qui tantôt, au contraire, possèdent une odeur particulière et désagréable connue sous le nom de *rance*. L'acidification des huiles et des graisses s'effectue par la fixation d'un certain nombre d'équivalents d'eau sous l'influence de ce liquide, très-lentement à la température ordinaire, plus promptement à 100 degrés, et d'une manière beaucoup plus rapide à 220 degrés. La présence d'un ferment active cette décomposition du corps gras neutre. En même temps qu'il se sépare une substance acide, on observe la formation

d'un corps neutre d'une saveur légèrement sucrée, que les chimistes appelent *glycérine :* c'est à ce corps qu'on donnait autrefois le nom de *principe doux des huiles.* La transformation des huiles et des matières grasses en acides gras et en glycérine, sous l'influence de l'eau, s'opère bien plus énergiquement lorsqu'on fait intervenir, soit une base, soit un acide doué d'affinités puissantes. Dans ces deux circonstances, ou la base tend à s'unir à l'acide gras pour former des composés de la nature des sels, ou l'acide s'unit avec la glycérine pour former des sels de glycérine. Dans tous les cas, on donne le nom de *saponification* à la transformation des huiles ou graisses en ces deux principes différents.

Glycérine. — Les observations remarquables de M. Chevreul sur les corps gras ont démontré que la glycérine se sépare constamment dans la saponification des huiles grasses et des graisses solides neutres. Lorsqu'on traite ces corps par l'oxyde de plomb, il se forme des combinaisons à base de cet oxyde avec les acides gras, et l'eau retient en dissolution la glycérine souillée d'un peu d'oxyde de plomb. On sature par l'acide sulfhydrique qui précipite cet oxyde sous forme de sulfure; on évapore après la filtration, et la concentration au bain-marie fournit un liquide sirupeux qui est la glycérine pure. La glycérine, sous cette forme, est inodore, incolore, incristallisable. Soluble en toute proportion dans l'eau comme dans l'alcool, l'éther ne la dissout pas.

La glycérine s'altère faiblement quand elle est pure, très-facilement quand elle est en combinaison. L'acroléine qui prend naissance donne ces vapeurs âcres et piquantes, caractéristiques de la décomposition par le feu de toutes les matières grasses. La glycérine a pour formule



$$C^6 H^8 O^6,$$

l'acroléine

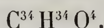


$$C^6 H^4 O^2.$$

Acides gras. — Les acides qui se forment pendant la saponification des graisses animales ou végétales sont généralement les acides margarique, stéarique, oléique. On les obtient en décomposant les sels alcalins ou plombeux obtenus d'abord, par des acides qui mettent ces acides gras en liberté.

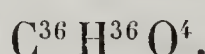
Acide margarique. — L'acide margarique fond à 60 degrés; il se prend, par le refroidissement, en aiguilles brillantes qui s'en-

chevêtrent les unes dans les autres. Insoluble dans l'eau, il se dissout en forte proportion dans l'alcool et dans l'éther. Ces dissolutions rougissent faiblement le papier de tournesol; ils décomposent les carbonates alcalins et laissent par l'évaporation l'acide sous forme d'aiguilles nacrées. Il a pour formule



$$C^{34} H^{34} O^{4}.$$

Acide stéarique. — L'acide stéarique à l'état de pureté est incolore, inodore, insipide. Il fond à 70 degrés et se prend, par le refroidissement, en aiguilles blanches et brillantes. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool, mais mieux dans l'éther. La composition de l'acide stéarique est représentée par la formule



$$C^{36} H^{36} O^{4}.$$

Acide oléique. — L'acide oléique est un liquide incolore et limpide, de consistance huileuse, inodore, insipide. Il est plus léger que l'eau. Il ne rougit pas la teinture du tournesol. Il se concrète vers 4 degrés en formant une masse cristalline très-dure. Quand on refroidit sa dissolution alcoolique saturée, l'acide se dépose sous forme d'aiguilles fines et déliées; l'acide oléique liquide se rancit fortement et refuse de se solidifier par le refroidissement. Sous forme concrète, il ne s'altère que difficilement. L'acide oléique a pour formule



$$C^{36} H^{34} O^{4}.$$

MATIÈRES GRASSES NEUTRES. — Les graisses et les huiles sont principalement formées par le mélange des différentes substances grasses neutres auxquelles on a donné les noms de *margarines*, *stéarines* et *oléines*.

Margarine. — La margarine, sous l'influence de la saponification, se transforme en acide margarique et en glycérine avec fixation d'eau. Ce composé se rencontre dans un grand nombre de matières grasses de nature animale et d'huiles végétales. Il est le plus souvent accompagné d'oléine et de stéarine, et, dans certains cas, par ces deux substances. On la retire des huiles d'olive et de la graisse humaine. Elle est fusible à 49 degrés.

Stéarine. — La stéarine existe surtout dans le suif de bœuf ou de mouton; elle fond à 45 degrés. Abandonnée au refroidissement, elle se prend en une masse solide qui diffère du suif en ce qu'elle

possède une tendance à cristalliser. La stéarine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud, mais non à froid. Le véritable dissolvant de la stéarine est l'éther sulfurique.

Oléine. — On rencontre dans les huiles grasses, à côté de la margarine, une substance liquide qui s'y trouve quelquefois en quantités considérables : c'est l'oléine. On ne peut l'obtenir à l'état de pureté, car elle dissout la margarine, dont il est impossible de la dépouiller complétement. Elle fournit par la saponification de l'acide oléique et de la glycérine.

Les huiles et les graisses sont employées dans les arts céramiques pour obtenir des réserves, c'est-à-dire pour enduire les parties sur lesquelles on désire ne pas mettre de glaçure lorsqu'on pose cette glacure par le procédé de l'immersion. Comme l'eau ne mouille pas la graisse, la pièce n'est pas poreuse dans les endroits graissés qui n'absorbent pas et ne se recouvrent pas de glaçure. Il faut, en raison de ces propriétés, éviter que les pièces fabriquées qu'on veut mettre en glaçure par trempage dans l'eau n'aient aucune partie grasse par le contact des mains des ouvriers; ces parties ne prendraient pas de glaçure et les objets devraient être mis au rebut.

Savons. — On donne le nom de *savons* aux sels à base d'oxyde métallique qui se forment pendant la saponification des corps gras. Les savons à base de potasse, de soude et d'ammoniaque sont seuls solubles dans l'eau; les autres sont insolubles dans ce liquide et peuvent être obtenus conséquemment par double décomposition. Les savons de soude et de potasse sont en outre solubles dans l'alcool et dans l'éther. Les autres, sauf quelques rares exceptions, ne s'y dissolvent pas.

Les savons à bases de potasse et de soude sont très-employés dans les arts; leur consistance est d'autant plus grande, que le point de fusion des matières qui ont servi dans leur préparation est plus élevé. Avec la même matière grasse, la soude forme des savons plus durs que la potasse. Nous avons fait remarquer que les silicates de soude forment des verres plus fusibles que les silicates de potasse.

Les savons sont décomposés par les acides même étendus, qui s'emparent de la base : l'acide gras mis en liberté vient nager à la surface et se fige par le refroidissement, à moins qu'il ne soit

formé par l'acide oléique. On met à profit cette action pour déterminer la quantité de matière grasse contenue dans un savon donné. On pèse exactement 10 grammes de matière sèche qu'on traite par un excès d'acide chlorhydrique bouillant, en ayant soin d'ajouter un poids déterminé de cire : la matière grasse vient alors se rassembler à la partie supérieure du liquide, sous forme d'une couche huileuse qui se concrète par le refroidissement. On la lave, on la dessèche, puis on la pèse. En tenant compte du poids de la cire ajoutée, on détermine le poids de la matière grasse contenue dans le savon.

Pour déterminer la quantité d'eau contenue dans un savon, on le divise en copeaux très-minces sur lesquels on prélève 5 grammes, qu'on soumet dans un courant d'air sec à la température de 100 degrés, jusqu'à ce que la matière n'éprouve plus de perte de poids. La différence entre la première et la dernière pesée représente la quantité d'eau contenue dans les 5 grammes.

La proportion d'alcali renfermée dans un savon se détermine facilement au moyen de la méthode alcalimétrique.

Le savon sert, dans la fabrication des poteries, soit à savonner les moules de plâtre pour préparer les mères, soit à donner avec la gélatine la plasticité dont manquent certaines pâtes, comme la pâte de porcelaine tendre française. La composition dans laquelle entrent la colle de parchemin et le savon noir constituait ce qu'on appelait *chimie* dans la fabrication des anciennes porcelaines tendres de Sèvres. Cette matière se détruit au feu; ses cendres sont alcalines.

MATIÈRES AZOTÉES.

On fait enfin usage, dans l'art de fabriquer les poteries, de quelques matières d'origine animale ou végétale dont nous nous entretiendrons pour terminer cette Leçon.

Ces substances, appartenant à l'organisation, sont extraites des animaux et des végétaux. Le poids de leurs molécules est très-élevé. Elles sont altérables et susceptibles d'éprouver des modifications très-nombreuses. Chauffées au contact de l'air, elles s'enflamment et répandent une odeur désagréable. Elles sont azotées et fournissent à la distillation des huiles douées de propriétés basiques, du carbonate d'ammoniaque, en laissant un résidu de

charbon boursouflé. Sous l'influence simultanée de l'air et de l'eau, ces matières entrent en décomposition ; il se développe une odeur infecte qui a fait donner au phénomène de cette destruction le nom de *fermentation putride*.

Albumine. — L'albumine existe sous deux formes distinctes : liquide, telle qu'on la rencontre dans les fluides de l'économie animale ; solide et complétement insoluble, telle qu'elle est dans le blanc d'œuf après la cuisson.

L'albumine liquide commence à se coaguler vers 65 degrés. A 75 degrés la coagulation est complète. Si la dissolution est très-étendue, elle ne se prend pas en une masse cohérente, elle forme des flocons qui viennent comme un réseau se réunir à la surface du liquide écumeux. C'est à cette propriété que l'albumine doit d'être employée dans la clarification des liquides de nature organique.

L'alcool coagule l'albumine à la manière de la chaleur. Coagulée, puis chauffée dans un tube fermé en présence de l'eau, vers 150 degrés, elle se dissout en formant un liquide qui ne possède plus la propriété de se coaguler. Soumise à la distillation sèche, elle donne de l'eau, du carbonate, du cyanhydrate d'ammoniaque, une huile d'une odeur infecte qui renferme des bases ammoniacales ; il se sépare un abondant dépôt de charbon.

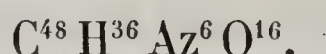
Abandonnée à elle-même, l'albumine se décompose spontanément en donnant des produits nombreux dont le mélange possède cette odeur infecte qui caractérise la putréfaction des matières animales.

Caséine. — Cette substance se rencontre dans le lait ; elle s'y trouve associée, comme mélange, avec le sucre de lait, avec quelques matières grasses qui constituent le beurre, avec plusieurs sels inorganiques, qui forment les cendres.

La caséine s'obtient pure en versant dans du lait bouillant quelques gouttes de vinaigre qui déterminent sa coagulation instantanée. On extrait la caséine du coagulum en le lavant à l'eau, puis l'épuisant par l'alcool et l'éther.

La caséine pure est à peine soluble dans l'eau. Même après avoir été séchée vers 140 degrés, elle rougit le papier de tournesol bleu. La distillation la décompose comme l'albumine, les mêmes produits prennent naissance. Lorsqu'on évapore une dissolution de

caséine, il se forme à la surface du liquide une pellicule blanche, c'est elle qui se ride à la surface du lait qu'on porte à l'ébullition. L'alcool coagule la caséine, qui se dissout en partie dans le liquide bouillant. La caséine et l'albumine ont pour formule



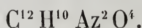
$$C^{48} H^{36} Az^{6} O^{16}.$$

Gélatine. — A l'état de pureté, la gélatine est incolore, inodore, insipide, transparente et douée d'une grande cohérence; elle est plus pesante que l'eau : chauffée fortement, elle fond et s'enflamme en répandant une odeur analogue à celle de la corne brûlée.

Soumise à la distillation, la gélatine donne une liqueur aqueuse contenant des sels ammoniacaux, des bases ammoniacales, des huiles indifférentes, des produits goudronneux; elle laisse un dépôt abondant de charbon. Elle se ramollit dans l'eau froide et s'y gonfle sans s'y dissoudre; elle s'y dissout à l'aide d'une douce chaleur, la dissolution limpide se prend, par le refroidissement, en une gelée dont la consistance dépend de la concentration de la liqueur. Bouillie longtemps avec de l'eau, elle perd la propriété de se prendre en gelée.

La gélatine est à peine soluble dans l'alcool; la gélatine humectée, mise en présence de l'alcool, se déshydrate en se contractant beaucoup. On a mis à profit cette propriété pour réduire les dimensions d'empreintes obtenues par une planche de dimension donnée sur une feuille de gélatine. En faisant l'opération inverse, on obtient une dilatation de la feuille qui agrandit les images avec la même régularité.

La composition de la gélatine correspond à la formule



$$C^{12} H^{10} Az^{2} O^{4}.$$

La gélatine s'obtient en faisant bouillir plus ou moins longtemps avec de l'eau, soit à la pression ordinaire, soit à des pressions supérieures, des os, des cornes, des sabots d'animaux, des rognures de peaux, etc., substances qui renferment un principe insoluble, isomère de la gélatine et susceptible de se convertir en cette substance par le simple contact avec l'eau chaude. La solution clarifiée par dépôt, puis concentrée, se prend, par le refroidissement, en une gelée transparente qu'on découpe en plaques minces qui, par la dessiccation, acquièrent une grande dureté.

La colle de poisson, l'*ichthyocolle*, c'est-à-dire la membrane interne de la vessie natatoire de certaines variétés d'esturgeon, très-communes en Russie, constitue la gélatine la plus pure que les arts puissent consommer.

Ces matières servent à délayer les couleurs, à faire des réserves, à préserver les parties qui ne doivent pas recevoir de glaçures, à décorer les faïences sur glaçure non cuites. La caséine, même à l'état impur, telle qu'on la trouve dans le lait, retire aux glaçures pulvérulentes des faïences non cuites la porosité qui s'oppose à leur décoration en crue. La gélatine, telle qu'on l'extrait de la peau de bœuf ou de vache, sert en Chine comme délayant des couleurs avec lesquelles on peint les porcelaines sur ou sous couverte.

DOUZIÈME LEÇON.

CHIMIE CÉRAMIQUE.

Fusibilité des silicates, borates, phosphates. — Silicates simples, alcalins, terreux, métalliques. — Silicates multiples, alcalins, terreux, métalliques, alcalins et terreux, terreux et métalliques; alcalins et métalliques, alcalins, terreux et métalliques. — Borates simples, alcalins, terreux, métalliques. — Borates multiples, alcalins, terreux, métalliques, alcalins et terreux, terreux et métalliques, alcalins et métalliques; alcalins, terreux et métalliques. — Phosphates. — Action de l'eau, des acides, des bases sur les silicates, les borates, les phosphates simples et multiples, réduits en poudre très-fine ou simplement en masses vitreuses.

FUSIBILITÉ DES SILICATES, BORATES ALCALINS, TERREUX ET MÉTALLIQUES.

Les Notions de chimie qui précèdent doivent nous rendre faciles les détails dans lesquels nous allons entrer maintenant au sujet de la fabrication des poteries. Nous avons à décrire d'une manière générale les procédés propres à la fabrication, ou convenables à la décoration de toutes les espèces de poteries.

L'ordre que nous adopterons dans ces Leçons est évidemment lié, d'une manière absolue, au but que nous nous proposons : nous n'aurons à traiter d'une manière spéciale ni la fabrication de la porcelaine, ni celle de toute autre matière céramique. Nous devons exposer et décrire les procédés qui sont communs à toutes les classes ou seulement à plusieurs d'entre elles. Nous tâcherons de le faire en termes tellement précis, que l'histoire de la fabrication de chaque poterie deviendrait une répétition.

Tout produit céramique doit être examiné sous quatre points de vue très-différents : la composition, le façonnage, la cuisson et la décoration.

A la composition se rattachent tous les matériaux des pâtes céramiques, leur histoire, leur origine, leur position dans la na-

ture. Les documents exposés dans les Leçons qui précèdent ont dû nous rendre très-familiers ces divers points, que nous n'aurons qu'à rappeler.

Au façonnage appartient l'histoire des machines et des procédés, soit mécaniques, soit chimiques, au moyen desquels on prépare, on mélange, on combine ces matières pour en faire des poteries. A la fabrication se rattache encore le dosage des divers matériaux destinés à la confection des divers objets que le consommateur réclame : dosages qui doivent être étudiés et arrêtés avec soin pour répondre aux besoins du commerce.

La cuisson comporte l'étude des combustibles, celle des appareils dans lesquels la poterie acquiert la dureté nécessaire aux divers usages pour lesquels elle est créée, celle enfin des moyens à l'aide desquels on protége dans le four les objets fabriqués contre l'action de la fumée, des cendres, de la flamme. On y rattachera les méthodes de conduire et de juger le feu. Nous insisterons surtout sur la nature de l'atmosphère au sein de laquelle a lieu la cuisson. Cette dernière notion, introduite nouvellement dans l'art de fabriquer la porcelaine, est appelée, sans contredit, à régulariser le travail, en assurant le succès de l'opération. Non-seulement la force du feu, c'est-à-dire l'intensité de la chaleur, exerce sur la qualité des produits une influence considérable, mais la nature des gaz qui remplissent le four est en rapport avec la coloration que ces produits peuvent présenter.

La composition, le façonnage et la cuisson des pâtes d'une nature déterminée présentent d'ailleurs certains rapports essentiels dont l'existence complique la question, et qu'il faut savoir apprécier. La composition de la pâte limite les procédés de façonnage, car si presque toutes les pâtes sont plastiques, quelques-unes n'ont aucune plasticité; on leur en donne une artificielle au moyen de mucilages ou de savons. Les diverses poteries présentent à cet égard des intermédiaires nombreux.

La cuisson fait apparaître plusieurs défauts inhérents aux procédés de façonnage. Les méthodes d'application des glaçures sont variées avec l'état dans lequel sont les pièces lorsqu'on les enduit de cette glaçure.

Quant aux relations que la composition présente avec les phénomènes qui se rattachent à la cuisson, ils sont tellement évidents,

qu'il suffit de rappeler que toutes les poteries, même la plupart des grès cérames, se déformeraient et fondraient souvent en prenant l'aspect vitreux ou cristallisé, si nous les soumettions, avec ou sans glaçure, aux températures qu'exige la porcelaine dure pour acquérir la translucidité qui la caractérise.

A la décoration appartient l'étude des couleurs dans leurs rapports avec les pâtes, les glaçures et la température de leur cuisson.

Pour nous, nous attachons une telle importance à la connaissance des modifications que la chaleur engendre dans les terres ou les mélanges terreux et métalliques, colorés ou non, que nous regardons, dans une fabrication quelconque, la température à laquelle on doit cuire le corps de pâte et la glaçure comme le premier point à fixer. Ce point, d'abord établi, sert à faire déterminer la forme des appareils de cuisson qui, dans leurs dispositions et dans leurs dimensions, peuvent offrir des différences considérables. Nous verrons, quand il en sera temps, les résultats qu'il est possible d'obtenir avec les divers systèmes de fours essayés jusqu'à ce jour, et l'influence qu'exercent les combustibles variés dont les potiers ont fait usage jusqu'à ce jour; cette observation s'applique à la cuisson des pâtes.

Ce n'est que lorsqu'on s'est rendu compte de ces différents points qu'on peut passer à la composition des pâtes et des glaçures. Les qualités de la poterie résultent de la nature et des propriétés des silicates qui la forment, qualités qu'il est possible de connaître à priori. Il ne restera plus qu'à chercher parmi les matériaux que le potier pourra mettre en œuvre ceux qui le conduiront avec le plus d'économie, avec les meilleures chances de succès, à la poterie possédant les qualités qu'il désire.

Ce raisonnement nous conduit à réunir ici les observations recueillies jusqu'à présent sur la fusibilité des silicates, borates, phosphates, etc.; et comme ces substances réduites en poudre, pour entrer dans la fabrication, jouer le rôle auquel elles sont destinées, possèdent une altérabilité beaucoup plus considérable que lorsqu'elles présentent l'état vitreux proprement dit, ou simplement qu'elles se présentent à l'état de masses compactes, nous étudierons dans un chapitre particulier, pour terminer cette Leçon, les influences que l'eau doit exercer sur les silicates, borates, phosphates, lorsque par la lévigation ces matières ont été réduites à l'état de poudre impalpable.

FUSIBILITÉ.

Lorsqu'on soumet à l'action d'une chaleur intense tous les corps simples ou composés, on observe, sous le rapport de la fusibilité, les différences les plus tranchées : les uns se liquéfient avec une très-grande facilité, les autres ne peuvent être fondus qu'à la chaleur blanche ; quelques-uns ne font que se ramollir sous l'influence des plus fortes températures dont l'industrie puisse disposer ; plusieurs enfin, même dans ces dernières circonstances, paraissent ne subir aucune altération. Un grand nombre d'industries reposent sur des procédés rendus possibles, parce que la fusion, dans certaines conditions déterminées, développe ou détruit des affinités qui permettent des séparations impossibles sans elle. Sans entrer dans le détail des opérations du laboratoire, je citerai bon nombre de préparations métallurgiques dans lesquelles la fusion agit de manière toute différente (traitement du fer dans le haut fourneau, extraction du zinc de ses minerais silicatés, coupellation, scorification, etc.). Je citerai la vitrification et tous les arts qui s'y rattachent.

L'étude de la fusibilité d'une classe de corps très-nombreux et très-complexe, celle des silicates, borates, phosphates, résumerait toutes les connaissances du potier de terre. Tous ses efforts doivent, en effet, se diriger vers ce triple but :

Augmenter à volonté la fusibilité pour obtenir des vernis (glaçures, lustres, émaux, couvertes) ;

Diminuer la fusibilité, au contraire, pour établir des pâtes qui puissent résister aux déformations, acquérir de la résistance sans fragilité, etc. ;

Mettre en rapport la fusibilité de la glaçure avec la composition de la pâte, afin d'éviter le coulage, le ressui, le truitage, etc.

Ces considérations nous ont engagé à présenter ici une série d'essais sur la fusibilité des silicates et des borates. Les plus intéressants sont dus à Achard, à Lampadius, à Collet-Decostil, à M. Berthier, à M. Ebelmen. Nous en avons fait nous-même un grand nombre dans le cours de ces dix dernières années ; nous ne ferons connaître, toutefois, que ceux des résultats qui, fournis par les éléments que le potier peut et doit mettre en œuvre, rentrent davantage dans le cadre de ces Leçons.

Pour présenter d'une manière méthodique les essais des divers expérimentateurs que je viens de nommer, je crois qu'il est plus naturel de les classer par espèces. Nous éviterons de la sorte une exposition diffuse et des répétitions qui rendraient difficile de saisir les lois qui semblent résulter des recherches faites sur la fusibilité.

Fixons tout d'abord ce que nous nommons *infusibilité*. Pour nous, tout corps infusible résistera sans altération à la température d'environ 1,800 degrés centigrades.

Dans le sens absolu du mot, l'infusibilité n'existe pas, car bien des corps, qui avaient présenté au plus haut degré les propriétés réfractaires, ont été ramollis et même fondus quand la science a découvert des sources de chaleur d'une intensité plus considérable que toutes celles connues antérieurement. Il est probable qu'on fondrait et volatiliserait même tous les corps connus, si l'on pouvait produire une chaleur suffisamment intense.

Il est assez difficile, à priori, de se faire une idée bien nette des causes de la fusibilité; elle se développe par le seul fait de leur combinaison dans des matières complétement infusibles, et sans qu'on puisse dire quel est celui des corps qui joue le rôle de fondant par rapport à l'autre. Ainsi certaines argiles infusibles prennent une fusibilité liquide, quand on les mélange avec de la chaux qui, pure, est très-réfractaire. Il y a, selon M. Chevreul, quelque chose d'analogue dans la propriété siccative des huiles grasses; elles jouent le rôle de siccatif par rapport au siccatif lui-même, et le siccatif pur ne sécherait pas, s'il n'était mélangé dans certaines proportions d'huile non siccative. L'expérience seule a permis de déterminer dans quelle limite varie la fusibilité des divers composés, et comment elle se modifie avec les proportions. On en a déduit des notions générales que les industries spéciales ont pu mettre à profit. C'est le résultat de ces recherches expérimentales que nous allons réunir.

Nous indiquerons ici, comme l'a fait M. Berthier qui a décrit la plupart de ces essais (*Essais par la voie sèche,* tome I, pages 417 et suivantes), les températures auxquelles les mélanges ont été soumis. On a chauffé tantôt dans un fourneau à vent donnant environ 150 degrés pyrométriques en deux heures de temps, tantôt dans un four de Sèvres, au grand feu de cuisson de la porcelaine en

couverte ; tantôt enfin on a chauffé le mélange seulement à une température médiocre, comparativement aux précédentes ; on l'obtient en faisant usage d'un fourneau de calcination surmonté d'un tuyau de tôle de 1 mètre de côté : on obtient de la sorte une température de 50 à 60 degrés pyrométriques.

Nous relaterons dans plusieurs chapitres différents les expériences faites sur la fusibilité des matières qui intéressent le fabricant de poteries. Dans le premier, nous indiquerons celles relatives aux silicates ; dans le second, celles qui éclairent l'histoire des borates. Ces expériences pourront être utilement consultées, nous n'en doutons pas, par tous les potiers de terre.

SILICATES.

La silice forme avec les différentes bases des composés d'une fusibilité très-variée, suivant que ces silicates sont simples ou multiples. On a remarqué qu'en général la fusibilité des silicates simples était moindre que celle des silicates multiples.

Silicates simples. — Lorsqu'on étudie les alcalis et les terres, la propriété fondante à l'égard de la silice croît et décroît comme l'affinité chimique de la base. M. Berthier fait remarquer que la solubilité dans l'eau suit le même ordre. Pour les oxydes métalliques, la fusibilité devient aussi d'autant plus considérable, que l'oxyde qui forme le silicate est doué lui-même d'une plus grande énergie chimique. Mais la même relation n'a plus lieu quand on compare entre elles des bases de familles différentes, les alcalis, les terres alcalines, les terres avec les oxydes métalliques par exemple ; mais l'oxyde de plomb est infiniment plus fondant que la baryte, quoiqu'il soit déplacé par elle de toutes ses combinaisons. La fusibilité des silicates simples paraît dépendre de trois causes :

1°. La fusibilité propre de la base ;

2°. Son énergie chimique ;

3°. La proportion dans laquelle elle entre dans le composé.

Silicates alcalins. — Les silicates alcalins sont des fondants énergiques.

1°. Les silicates de potasse sont très-fusibles. A la température de 50 degrés pyrométriques, il ne faut que 3 parties de carbonate de potasse pour former avec la silice un composé très-fluide. A la chaleur de 150 degrés, une très-petite quantité d'alcali suffit pour

produire cet effet. On a fait fondre les mélanges suivants :

	I.	II.	III.
Silice.........	0,860	0,910	0,970
Potasse.......	0,140	0,090	0,030

Le premier silicate de potasse se fond en un verre incolore transparent, bulleux. Dans les fours de Sèvres, le second silicate, placé dans les mêmes conditions de température, donne encore un verre transparent, mais excessivement boursouflé, scoriforme, et qui représente le volume de la silice employée; il n'y a donc eu que ramollissement. Une quantité moins grande encore d'alcali, comme le prouve le troisième dosage, transforme la silice pulvérulente en une masse dure et compacte.

2°. Les silicates de soude peuvent être transformés en verres transparents, compactes et plus ou moins bulleux. On a placé dans les fours de Sèvres les mélanges suivants :

	I.	II.	III.
Silice.........	0,910	0,920	0,940
Soude........	0,090	0,080	0,060

Les silicates n^{os} I et II se fondent en verres bulleux ; celui qui ne contient que 0,06 de soude donne un émail blanc légèrement translucide, qui ne doit subir qu'un commencement de ramollissement. Cette composition se rapproche beaucoup de la fritte qui donne la transparence à la porcelaine tendre.

Les silicates alcalins ne présentent jamais d'apparence cristalline; ils tendent même à s'opposer à la cristallisation des silicates terreux, en conservant au composé multiple l'aspect vitreux. C'est sur cette propriété qu'est fondé l'art de la vitrification.

Silicates terreux. — La baryte, la strontiane, la chaux, la magnésie, l'alumine forment des silicates plus ou moins fusibles.

1°. On a préparé les silicates de baryte en fondant le sable quartzeux et le carbonate de baryte natif. Plusieurs se sont fondus. On a fait les mélanges contenant :

	I.	II.
Silice...........	0,555	0,652
Baryte..........	0,455	0,348

Ces silicates de baryte fondent dans le four de Sèvres en masses

compactes, translucides, d'un blanc grisâtre, à cassure conchoïde, un peu cireuse comme celle du pétrosilex. Les composés qui contiennent des proportions comprises entre celles qui précèdent sont donc les seuls fusibles.

2°. La strontiane est beaucoup moins fondante à l'égard de la silice que ne l'est la baryte. On a placé dans les fours de Sèvres les mélanges contenant :

	I.	II.
Silice...........	0,555	0,652
Strontiane.......	0,455	0,348

Ces deux mélanges donnent un émail blanc à peine translucide.

3°. Lorsqu'on chauffe très-fortement du carbonate de chaux avec de la silice réduite en poudre très-fine, il y a combinaison, et, lorsque la chaux domine, le silicate se dissout en totalité dans les acides; mais il n'y a fusion que lorsque la chaux et la silice sont employées dans des proportions qui ne peuvent varier qu'entre des limites peu distantes. Dans le cas le plus favorable, on n'obtient de fusion complète qu'à l'aide de la plus haute température du fourneau à vent. Si la chaux est à la silice dans un rapport plus grand que 65 à 35, le mélange reste pulvérulent; si le composé renferme 0,35 de silice et 0,65 de chaux, il y a commencement de ramollissement : les composés

	I.	II.	III.
Silice.........	0,528	0,622	0,756
Chaux.........	0,472	0,378	0,244

fondent ou se ramollissent.

Le premier composé donne, au four à porcelaine, un culot pierreux à grains lamelleux; dans le fourneau à vent, il fond en une masse demi-vitreuse, à cassure luisante, après deux heures de feu.

Le deuxième composé, dans les mêmes conditions, fournit un culot scoriforme qui ressemble à de la porcelaine, assez dur pour rayer le verre.

La dernière composition se transforme en un culot qui s'égrène entre les doigts dans le four de porcelaine, et en un verre transparent poreux dans les fourneaux à vent.

4°. On a essayé les silicates de magnésie :

	I.	II.	III.	IV.
Silice........	0,278	0,435	0,599	0,700
Magnésie.....	0,722	0,565	0,401	0,300

Les nos I et II n'ont pas même subi de ramollissement, mais il y avait combinaison, car les culots faisaient gelée par les acides. Pour le n° III, il y a eu ramollissement sans fusion; enfin, pour le n° IV, il y avait eu commencement de fusion.

5°. La silice à l'état de quartz et l'alumine calcinée ne sont douées que d'énergies chimiques très-faibles; elles ne se combinent donc que très-difficilement, même à une température élevée. On trouve bien certainement du ramollissement dans certaines argiles, mais les alcalis que les argiles contiennent doivent exercer leur influence sur ce phénomène. Les argiles pures démontrent, dans tous les cas, qu'aucun silicate d'alumine n'est fusible à la plus haute température de nos fourneaux.

On a fait artificiellement, avec de la silice et de l'alumine provenant du sulfate simplement calciné, les silicates suivants; ils ont été placés dans le four de porcelaine de Sèvres :

	I.	II.	III.	IV.
Silice........	0,357	0,474	0,643	0,730
Alumine......	0,643	0,526	0,357	0,270

Les deux premiers ont donné une masse agglomérée, mais s'égrenant sous le marteau. Le n° III s'était fortement aggloméré sous forme d'un culot compacte à cassure mate et pierreuse. Le n° IV forme un culot compacte à cassure pierreuse un peu luisante.

Les briques, les creusets faits avec des argiles naturelles sont des composés trop complexes pour qu'on puisse attribuer au silicate d'alumine par les caractères qu'ils présentent, quand on les soumet à l'action du feu.

Silicates métalliques. — On a répété les essais qui précèdent avec différents oxydes métalliques.

1°. Les silicates de manganèse ont été préparés avec le sable de Nemours et du carbonate de manganèse. Les combinaisons suivantes ont été soumises au creuset brasqué dans les fours de

Sèvres :

	I.	II.	III.	IV.
Silice..................	0,180	0,338	0,466	0,640
Protoxyde de manganèse.	0,820	0,662	0,534	0,360

Le n° I s'est fondu en masse d'un vert sombre compacte à cassure lamelleuse. Le n° II fond en un culot compacte, sans apparence vitreuse, divisible en lames larges et éclatantes. Le n° III a dû présenter une très-grande fluidité. Après le refroidissement, il a la forme d'un culot à peine translucide, rouge de chair, très-fragile, cristallisé comme le précédent. Le n° IV n'a présenté qu'un culot facile à écraser entre les doigts, lamelleux en certains points; il n'y a pas eu de fusion complète.

2°. Le fer peut entrer dans la composition des silicates sous trois états d'oxydation variés qui présentent des degrés de fusibilité très-différents. Les silicates de protoxyde et les silicates d'oxyde des battitures sont très-fusibles. Les silicates de peroxyde paraissent infusibles.

a. Pour obtenir les silicates de protoxyde de fer, on prend des battitures de fer auxquelles on ajoute la quantité de fer en limaille convenable pour amener tout l'oxyde de fer à l'état de protoxyde sous l'influence de la silice. On a fait de la sorte les silicates :

	I.	II.	III.	IV.
Silice............	0,180	0,310	0,475	0,575
Protoxyde de fer...	0,820	0,690	0,525	0,425

Le n° I donne, après fusion dans les fourneaux à vent et refroidissement, une masse bulleuse, confusément cristalline et à cavités garnies de cristaux microscopiques. Cette matière traverse les creusets de terre, comme le fait la litharge. Le n° II fond très-facilement et laisse un culot à cassure lamelleuse facilement clivable; il perce les creusets de terre avec la plus grande facilité. Le n° III forme une masse compacte à cassure inégale, avec quelques indices de cristallisation. Le n° IV fond dans un creuset de terre, sans le percer, en une masse compacte, homogène, à cassure inégale, opaque, conchoïde ou luisante.

Les trois premiers composés forment la base des scories des hauts fourneaux. On les emploie dans quelques localités comme couvertes de poteries ou de grès communs.

b. On a fait fondre :

	I.	II.	III.	IV.
Silice..........	0,330	0,500	0,670	0,750
Battitures......	0,670	0,500	0,330	0,250

Ces mélanges ont donné, dans les mêmes conditions que les mélanges précédents : le nº I, une masse légèrement bulleuse, noire, sans éclat, très-fortement magnétique, présentant des écailles cristallines et métalloïdes ; le nº II, un verre très-liquide qui a pénétré le creuset, masse compacte d'un noir métalloïde, très-magnétique, à cassure inégale et luisante ; les nºs III et IV s'étaient transformés en produits analogues au précédent, qui n'ont pu traverser le creuset.

c. Pour préparer les silicates de peroxyde de fer, on a calciné les mélanges suivants :

	I.	II.
Silice.............	0,377	0,547
Peroxyde de fer....	0,623	0,453

sans parvenir à les fondre, ils n'ont pas diminué de volume ; les culots étaient tenaces et gris-noirâtre ; leur poussière était rouge.

3º. Les silicates de cuivre ont une fusibilité variable avec le degré d'oxydation du cuivre.

a. On a préparé les silicates d'oxydule de cuivre en fondant du sable quartzeux, du protoxyde de cuivre et du cuivre métallique :

	I.	II.	III.
Silice...............	0,177	0,301	0,393
Oxydule de cuivre....	0,823	0,699	0,607

Ils ont donné, dans les fourneaux à vent : le nº I, un culot homogène n'ayant éprouvé qu'un commencement de fusion pâteuse, compacte, tenace, brun-rouge ; le nº II, un culot rempli de petites bulles, cassure inégale et luisante, rouge-violet foncé : ce silicate a dû présenter une grande fluidité ; le nº III, un culot de même forme que le mélange des matières, tenace, d'un rouge violacé, qui n'a dû que se ramollir. Le cuivre est le principe colorant des rouges au grand feu des Chinois. A cet égard, ces essais sont intéressants.

b. Le silicate de protoxyde de cuivre, contenant 0,421 de silice

et 0,579 de protoxyde de cuivre, a donné un culot semblable au précédent, et qui n'a certainement éprouvé qu'une demi-fusion; il était d'un rouge de sang, ce qui prouve que, sous l'influence de la silice, le protoxyde de cuivre a été réduit à l'état d'oxydule.

4°. Lorsqu'on fait chauffer au rouge blanc le mélange suivant :

Acide antimonieux............	0,300
Antimoine métallique.........	0,080
Sable quartzeux..............	0,110

on obtient une pâte molle qui forme un beau verre éclatant, transparent, et d'un jaune de topaze comme les silicates de plomb.

5°. Le protoxyde d'étain forme un silicate fusible, et cet oxyde paraît augmenter la fusibilité des scories dans la composition desquelles il entre pour une portion considérable. Les silicates de deutoxyde d'étain, au contraire, sont infusibles ou peu fusibles, car l'opacité de l'émail blanc semble due à la dissolution imparfaite du deutoxyde d'étain dans la matière vitreuse.

6°. Tous les silicates simples d'oxyde de zinc sont infusibles, mais on peut les faire fondre par leur mélange avec d'autres silicates.

7°. L'oxyde de bismuth se comporte avec la silice et les silicates de même que l'oxyde de plomb, il paraît plus fusible encore; seulement, j'ai pu constater dans ces composés une propriété singulière qui en fait rejeter l'emploi dans la vitrification : ces produits se figent avec la plus grande facilité au sortir du creuset.

8°. Les silicates d'oxyde de plomb sont très-fusibles. On a fait fondre au four à courant d'air forcé les mélanges :

	I.	II.	III.	IV.
Silice............	0,217	0,294	0,436	0,626
Oxyde de plomb...	0,783	0,706	0,544	0,374

Ils ont donné : le n° I, un verre compacte, sans bulles, transparent, jaune de résine très-éclatant; le n° II, un verre compacte éclatant, jaune de soufre; le n° III, un verre d'un jaune pâle; le n° IV, une masse non fondue, un émail spongieux, d'un beau blanc, combinaison et ramollissement sans fusion.

L'oxyde de plomb entre dans la composition de beaucoup de glaçures, mais il donne aux verres dans lesquels il entre une altérabilité qui doit en faire restreindre l'emploi. On sait que le

cristal nommé *rocaille*, qui entre dans la composition de presque toutes les couleurs vitrifiables, se compose de 1 de sable et 3 d'oxyde de plomb.

Silicates multiples. — La fusibilité des silicates doubles ou multiples dépend beaucoup de celle des composés élémentaires qui les forment.

On peut toujours faire fondre un silicate infusible par lui-même en le combinant avec une proportion convenable d'un silicate fusible; il paraît même que la fusibilité des silicates multiples est plus grande que la fusibilité moyenne des silicates composants, car la propriété fondante des silicates difficilement fusibles est beaucoup augmentée par leur simple mélange entre eux (silicates doubles de chaux et de magnésie, de chaux et d'alumine).

Les silicates alcalins donnent à leurs combinaisons avec d'autres silicates une très-grande fusibilité. Toutes les pierres qui contiennent des alcalis sont fusibles, tout au moins ramollissables. Cette fusibilité se communique aux silicates infusibles, terreux ou métalliques. Si la quantité d'alcali est suffisante, les silicates qui cristallisent avec facilité perdent cette faculté. C'est sur cette propriété que reposent la fabrication des verres et celle des cristaux qui peuvent se refroidir lentement, quand ils sont bien fabriqués, sans offrir d'indices de cristallisation.

Silicates alcalins multiples. — Les seuls silicates doubles alcalins qui nous intéressent sont ceux de potasse et de soude.

1°. Ces deux alcalis, mêlés ensemble, sont plus fondants à l'égard de la silice que l'un et l'autre employé seul. On a préparé, pour les fondre aux fours de Sèvres, les mélanges suivants :

	I.	II.
Silice	0,855	0,924
Potasse	0,087	0,047
Soude	0,058	0,029

On a obtenu : n° I, un verre homogène compacte, transparent, d'un gris de silex, et bulleux seulement dans quelques parties; n° II, une masse homogène transparente, mais pénétrée dans toutes ses parties d'une multitude de bulles extrêmement petites.

On utilise cette propriété pour obtenir des composés vitreux fusibles sans être obligé d'exagérer la proportion des alcalis, ce

qui rendrait le verre plus altérable. Bien des anomalies apparentes, signalées dans certains feldspaths sous le rapport de leurs fusibilités comparatives, disparaîtraient si l'analyse avait fait connaître les quantités respectives de potasse et de soude qu'ils renferment.

Silicates terreux multiples. — La baryte, la chaux, la magnésie, l'alumine forment des silicates multiples que nous avons essayés.

1°. Les silicates de baryte et de chaux, contenant :

	I.	II.
Silice.............	0,486	0,631
Baryte............	0,100	0,248
Chaux.............	0,414	0,121

se sont fondus : le n° I, en un culot compacte, sans bulles, incolore, transparent, à cassure lamelleuse dans un sens, inégale et écailleuse dans d'autres sens; le n° II, en un culot sans bulles, compacte, translucide, à cassure conchoïde éclatante.

2°. Les silicates de baryte et d'alumine, composés de :

	I.	II.
Silice.............	0,550	0,570
Alumine..........	0,260	0,203
Baryte............	0,190	0,227

se fondent, dans le four à porcelaine de Sèvres, en masses compactes, sans bulles, à cassure unie et luisante, vitreuses en quelques parties, ne présentant aucun indice de cristallisation.

3°. La chaux, qui ne forme avec la silice que des composés infusibles ou extrêmement difficiles à fondre, peut donner, avec un très-grand nombre de silicates infusibles ou peu fusibles, des composés qui fondent facilement. Cette terre, qui est très-répandue dans la nature, sert dans beaucoup d'usages céramiques pour faciliter la fusion d'une combinaison réfractaire. Les mélanges contenant :

	I.	II.	III.
Silice.........	0,450	0,280	0,250
Chaux........	0,250	0,630	0,680
Magnésie......	0,300	0,090	0,170

ont donné : le n° I, une masse opaque; le n° II, une masse un peu vitreuse difficile à fondre; et le n° III, une masse vitreuse, translucide, d'une fusibilité très-faible. Le n° II, refroidi lentement, cristallise en longues fibres prismatiques.

4°. Lampadius, en fondant les mélanges :

	I.	II.	III.	IV.
Silice........	0,500	0,500	0,160	0,340
Chaux.......	0,340	0,160	0,500	0,160
Alumine.....	0,160	0,340	0,340	0,500

a remarqué que le n° I donnait une masse transparente sur les bords, et présentant l'aspect de la porcelaine; que le n° II s'était converti en un verre blanc de lait et translucide; le n° III, en verre blanc, à l'exception du noyau; et le n° IV, en véritable porcelaine.

Selon M. Berthier, parmi les composés que la silice peut former avec la chaux et l'alumine, les plus fusibles sont ceux qui contiennent en silice les 0,40 de leur poids; ces composés sont encore d'autant plus fusibles, que les quantités de la chaux et de l'alumine se rapprochent davantage du rapport de 47 à 14.

Une longue pratique a démontré qu'on rend une argile ordinaire assez fusible pour que des grenailles métalliques puissent la traverser et se réunir en culot par l'addition de la moitié ou des trois quarts de son poids de carbonate de chaux.

Les silicates de chaux et d'alumine peuvent contenir un grand excès de chaux sans cesser d'être fusibles, mais alors ils le sont d'autant moins, qu'ils renferment plus d'alumine. Les bonnes argiles plastiques ne se fondent qu'avec deux fois et demie leur poids de marbre, mais la même proportion de pierre calcaire fait parfaitement fondre un mélange à parties égales de sable quartzeux et d'argile plastique.

5°. Les silicates de magnésie et d'alumine, contenant :

	I.	II.
Silice.............	0,459	0,630
Magnésie..........	0,293	0,200
Alumine..........	0,248	0,170

se sont complétement fondus au grand feu dans le four de Sèvres. Ils ont donné : le n° I, un culot compacte, pierreux, à cassure unie ou inégale, un peu luisante, translucide dans les éclats minces; le n° II, un culot compacte, pierreux, opaque, à cassure inégale et mate. Le silicate de magnésie est donc, ainsi que le silicate de chaux, un bon fondant pour les silicates d'alumine.

Silicates métalliques multiples. — Un mélange de divers oxydes métalliques donne des composés plus fusibles qu'avec une seule base.

1°. Le silicate double de protoxyde de fer et de protoxyde de manganèse obtenu dans un creuset de fer, en fondant :

Silice......................	0,470
Protoxyde de fer...........	0,260
Protoxyde de manganèse....	0,270

forme une masse bien fondue, homogène, mais très-bulleuse, à cassure inégale et mate, d'un aspect pierreux, d'un gris très-clair, ne présentant aucun indice de cristallisation.

2°. M. Berthier a soumis à l'expérience, dans un four à courant d'air forcé, les deux silicates suivants, composés d'oxydes de zinc et de fer :

	I.	II.
Silice.............	0,460	0,451
Oxyde de zinc.....	0,380	0,299
Protoxyde de fer...	0,160	0,253

Ils se sont fondus l'un et l'autre en une masse compacte, çà et là bulleuse, à cassure un peu conchoïde, luisante ou cireuse, opaque, d'un gris foncé presque noir et non métalloïde. Ces composés ont dû rester pâteux.

3°. Toutes les fois qu'on fond de l'argent avec de la silice et du sulfate de plomb ou du minium, il se produit un verre qui retient 0,05 à 0,06 d'oxyde d'argent.

Silicates alcalins et terreux multiples. — Les silicates alcalins se combinent facilement aux autres silicates.

1°. Lorsqu'on chauffe un silicate simple ou multiple qui renferme une proportion un peu forte d'alcali, avec une base fixe, cette base met en liberté une certaine quantité d'alcali.

		gr
15 grammes d'un silicate de soude contenant.	Silice....	10,35
	Soude....	4,65
Ont été chauffés avec..........................	Chaux. ..	5,60
		20,60
On a eu un culot qui ne pesait que.........		19,20
Il s'est volatilisé..............................	Soude....	1,40

La fritte et la pâte elle-même de la porcelaine tendre donnent des exemples du parti qu'on peut tirer de la fusibilité des silicates calcaires et alcalins.

Les différentes espèces de verres doivent encore leurs propriétés, fusibilité et inaltérabilité simultanées, à leur composition complexe.

On les prépare en faisant fondre :

	I.	II.	III.	IV.
Silice	100	100	100	100
Carbonate de potasse calcinée	55	80	»	»
Carbonate de soude	»	»	30	33
Chaux vive	17	20	20	7

Ces compositions donnent : le n° I, le verre dit *de Bohême,* qui se distingue des autres verres par une grande infusibilité ; le n° II, le *crown-glass,* qui est employé comme le flint-glass à la confection des instruments d'optique ; le n° III, un verre à vitre de composition commune : les dosages du verre sont assez variables ; le n° IV un verre de la composition des verres à glace de bonne qualité.

2°. Le feldspath à base de potasse et le feldspath à base de soude, dont nous avons donné la composition page 264, se fondent, dans les fours de Sèvres, en verres transparents remplis d'une multitude de petites bulles.

La pegmatite, qui sert de couverte à la porcelaine dure de Sèvres, est un silicate très-siliceux de potasse et d'alumine ; elle renferme :

Silice	0,760
Alumine	0,160
Potasse et soude	0,080

et se fond sur le biscuit en un verre incolore, émaillé ; dans un creuset brasqué, elle donne un verre à grosses bulles d'un gris de silex et translucide : la couleur provient du charbon.

J'ai fait des additions de sable et de carbonate de chaux à du feldspath bien cristallisé pour en faire varier la fusibilité. Le feldspath a pu, dans le four de Sèvres, amener à fusion complète son poids de sable quartzeux. La masse fondue était opaque, à cassure nette et luisante ; elle contenait :

Silice	0,820
Alumine	0,100
Potasse	0,080

La chaux ajoute beaucoup à la fusibilité du feldspath. On a fait fondre dans le four de Sèvres :

	I.	II.
Feldspath........	0,900	0,200
Craie............	0,100	0,800

Le n° I s'est transformé en un culot fondu bulleux et picoté sur la surface, par suite sans doute du départ d'une certaine quantité d'alcali ; le n° II a pris une telle fluidité, qu'il a traversé non-seulement le godet de porcelaine qui contenait le mélange, mais encore le rondeau qui supportait l'essai.

Toutes les argiles sont fondues en verre lorsqu'on les soumet à 150 degrés pyrométriques avec la moitié de leur poids de carbonate de soude ou de potasse.

Silicates terreux et métalliques multiples. — Ces silicates se rencontrent fréquemmant dans les glaçures brunes des poteries de grès communs.

1°. Les silicates de manganèse et de chaux, contenant :

	I.	II.	III.	IV.
Silice................	0,498	0,524	0,605	0,706
Protoxyde de manganèse.	0,196	0,268	0,155	0,071
Chaux................	0,306	0,208	0,240	0,223

ont donné, dans le four à porcelaine de Sèvres : le n° I, un culot compacte sans bulles, incolore, translucide, à cassure lamelleuse, entièrement composé de prismes fasciculés peu distincts les uns des autres ; mais la cristallisation était très-apparente à la surface par les sommets des prismes ; le n° II, un culot compacte, légèrement translucide, lamelleux, à lames fibreuses contournées ; le n° III, un culot très-bien fondu, très-fragile, lamelleux, translucide ; le n° IV, un culot scoriforme, compacte, avec quelques bulles à l'intérieur, à cassure lamelleuse, brillante, blanche et translucide. Ce mélange n'a pas dû devenir très-fluide.

2°. Les silicates de manganèse et de magnésie, formés de :

	I.	II.	III.
Silice.....................	0,361	0,526	0,489
Protoxyde de manganèse.....	0,412	0,304	0,400
Magnésie..................	0,227	0,170	0,111

ont donné, dans les mêmes conditions que les essais précédents : le n° I, un culot bien arrondi, compacte, sans bulles; le n° II, un culot semblable au précédent, mais à cassures lamelleuses, éclatantes et translucides; le n° III, un culot compacte, sans bulles, un peu verdâtre, légèrement translucide, à cassure inégale, cireuse, un peu luisante, présentant çà et là quelques particules cristallines microscopiques.

3°. Les silicates de manganèse et d'alumine contenant :

	I.	II.
Silice....................	0,570	0,467
Protoxyde de manganèse..	0,197	0,275
Alumine................	0,233	0,258

exposés à la température du grand feu des fours de Sèvres, ont donné : le n° I, un culot arrondi, compacte, sans bulles, à cassure vitreuse, à peine translucide sur les bords; la fusion n'a pas été fluide; le n° II, un culot compacte, sans bulles, à cassure raboteuse, vitreuse et luisante, très-tenace, sans indice de cristallisation.

4°. Les silicates de protoxyde de fer et de chaux, contenant :

	I.	II.	III.
Silice...........	0,337	0,329	0,500
Protoxyde de fer.	0,364	0,475	0,280
Chaux..........	0,299	0,196	0,220

fondus dans des creusets de fer, ont donné : le n° I, une matière compacte, d'un gris noir un peu métalloïde, présentant des clivages éclatants dans quelques parties, et offrant à la surface une cristallisation étoilée; le n° II et le n° III, une matière compacte, sans bulles, d'un gris foncé, peu éclatant, à cassure inégale, vitreuse ou cristalline, présentant des faisceaux rayonnés et confus. La poussière du n° III est d'un gris clair, légèrement olivâtre. Le n° I, placé dans les fours de Sèvres, a fondu et formé de beaux cristaux pendant son refroidissement.

5°. Le silicate de protoxyde de fer et de magnésie contenant :

Silice......................	0,403
Protoxyde de fer...........	0,175
Magnésie...................	0,422

s'est parfaitement fondu en une masse poreuse, opaque, d'un gris clair, sans éclat, ne présentant aucun indice de cristallisation.

6°. Le silicate de protoxyde de fer et d'alumine, formé de :

Silice	0,376
Protoxyde de fer	0,420
Alumine	0,204

s'est fondu, dans un creuset de terre, en une masse compacte, sans bulles, extrêmement tenace, à cassure légèrement translucide, conchoïde, translucide sur les bords seulement.

7°. Le silicate de peroxyde de fer et de chaux, contenant :

Silice	0,361
Peroxyde de fer	0,306
Chaux	0,333

s'est fondu, dans un creuset de terre, en un verre compacte noir, à cassure conchoïde, éclatante; plus de la moitié de la matière s'infiltre au travers des pores du creuset.

8°. Les silicates de peroxyde de fer et d'alumine, contenant :

	I.	II.
Silice	0,357	0,600
Peroxyde de fer	0,388	0,240
Alumine	0,255	0,160

chauffés dans des creusets de terre, ont donné : le n° I, une masse ressemblant à une scorie de forge mal fondue; au contact du creuset, elle était vitreuse, éclatante, mais opaque, à poussière noire-grisâtre sans éclat : elle n'avait pas attaqué le creuset; le n° II, un culot complétement fondu sous forme d'un verre noir éclatant, très-dur et très-tenace, un peu bulleux, à cassure conchoïde luisante, opaque même dans les éclats minces, à poussière noire-grisâtre; il n'avait pas attaqué le creuset. Dans ces trois essais, la fusion a été déterminée par le protoxyde de fer formé par réduction d'une partie du peroxyde.

9°. Le silicate de protoxyde de cuivre et d'alumine, renfermant :

Silice	0,256
Protoxyde de cuivre	0,600
Alumine	0,144

a produit une masse compacte, sans bulles, à cassure légèrement conchoïde, très-éclatante, d'un beau rouge, tirant un peu sur l'orangé, opaque même dans les fragments les plus minces. Le protosilicate de cuivre est donc un bon fondant pour les silicates d'alumine.

10°. Les silicates de zinc et de chaux, fondus dans un four à courant d'air forcé, contenant :

	I.	II.	III.
Silice...........	0,302	0,465	0,556
Oxyde de zinc...	0,408	0,314	0,264
Chaux..........	0,290	0,220	0,180

ont donné : le n° I et le n° II, des verres compactes, sans bulles, d'une belle transparence, d'un vert émeraude pâle ; le n° III, un verre transparent, mais recouvert, à sa partie supérieure, d'un émail translucide blanc, çà et là nuancé de bleu.

11°. Le silicate double, composé de :

Silice.....................	0,525
Oxyde de zinc.............	0,332
Alumine...................	0,143

se fond, à la chaleur d'un four à courant d'air forcé, en une masse compacte, sans bulles, à cassure conchoïde, éclatante, translucide, d'un blanc d'émail opalin, nuancé de bleu et de violet.

Silicates alcalins et métalliques. — Les silicates alcalins rendent facilement fusibles les silicates métalliques, et s'opposent à ce que le silicate multiple prenne l'apparence cristalline. L'oxyde de plomb paraît jouir des mêmes avantages. Le mélange des deux silicates a été mis à profit pour la préparation du cristal, fondée sur la fusion prompte et complète du silicate double de plomb et de potasse, sur l'affinage facile de ce verre en fusion, et sur la propriété qu'il possède de présenter, à l'état de mollesse, une certaine *plasticité* qui permet de lui donner toute espèce de forme.

Les plus importants de ces silicates, par suite de l'usage industriel qu'on en a fait, sont ceux obtenus en fondant les mélanges suivants :

	I.	II.	III.
Sable pur.................	0,300	0,300	0,300
Minium....................	0,200	0,300	0,450
Carbonate de potasse purifié.	0,095	0,150	0,160

Le n° I donne le *cristal* ordinaire analogue à celui de Baccarat, de Saint-Louis et de Clichy; les dosages sont variables, mais dans des limites assez étroites. Le n° II fournit ce que les Anglais appellent *flint-glass;* ce cristal, plus dense que le cristal, a pour objet les verres d'optique : on peut le comparer au vernis de certaines porcelaines tendres. On l'obtient tout à fait incolore par l'addition de quantités convenables, déterminées par l'expérience, de peroxyde de manganèse et d'acide arsénieux. Le n° III représente un cristal employé plus particulièrement dans la bijouterie.

Du reste, tous les vernis plombeux des poteries devraient prendre rang à côté des trois composés qui viennent d'être indiqués.

Silicates alcalins terreux et métalliques multiples. — Les silicates doubles alcalins et terreux peuvent dissoudre des quantités peu considérables de la plupart des oxydes métalliques, de manière à former des verres diversement colorés. Ces composés ont été bien étudiés sous le point de vue industriel; ils ont doté l'art de la vitrification (verres, cristaux, émaux colorés) d'une infinité de nuances dont la fantaisie sut tirer parti. Appliqués à l'art céramique, ils ajouteront à certaines poteries de luxe un grand éclat, de la richesse et de la nouveauté.

Les verres, cristaux, émaux, sont colorés en bleu saphir par l'*oxyde de cobalt,* en bleu céleste par le *protoxyde de cuivre,* en vert ou jaune vert par l'*oxyde de chrome,* en vert jaune par l'*oxyde de chrome* et l'*oxyde de cuivre* dans diverses proportions, en vert émeraude par l'*oxyde de cuivre* et l'*oxyde d'urane,* en jaunâtre par l'*oxyde d'urane* seul, en violet par l'*oxyde de nickel* ou un mélange d'*oxyde de manganèse* et d'*oxyde de cobalt,* en lilas par l'*oxyde de manganèse,* enfin en rose ou rouge rubis par l'*or.*

Les verres sont colorés en jaune à reflets dichroïtes par l'oxyde d'urane, en opale par le phosphate de chaux, en rouge purpurin par l'oxydule de cuivre.

En genéral, tous ces oxydes ajoutent encore à la fusibilité du silicate.

Tous les faits qui précèdent peuvent suffire pour faire apprécier au fabricant l'influence de chacun des corps qu'il emploie sur la fusibilité des composés qu'il veut produire; néanmoins, j'en ferai suivre l'exposition de quelques réflexions sur les conséquences à

déduire de toutes les expériences d'après lesquelles ces faits ont été démontrés.

La fusion des composés fusibles se manifeste sous des formes bien différentes : tantôt elle produit une masse transparente, compacte, dure, sans indice de cristallisation; tantôt, au contraire, bien que la fusion soit complète, le produit fondu tend, pendant le refroidissement, à se disposer symétriquement pour former une masse de cristaux enchevêtrés; d'autres fois, le culot donne lieu tout à la fois à la matière vitreuse transparente et à la masse composée de cristaux plus ou moins nets; tantôt encore la matière ne subit aucune fusion complète, elle devient seulement pâteuse. Elle n'offre, dans ce cas, ni transparence, ni indice de cristallisation; elle peut même s'égrener sous les doigts.

Plusieurs de ces apparences peuvent être le but des recherches du fabricant. Il doit en éviter aussi quelques-unes, suivant qu'il veut obtenir des pâtes ou des glaçures.

Quelques préceptes, qui ressortent des expériences précédentes, peuvent être posés d'une manière simple et claire.

La fusibilité convenable des vernis, glaçures, émaux, couvertes, ne saurait être recherchée dans des matières possédant la faculté de se grouper pendant le refroidissement lent qui convient toujours à la confection des objets de terre cuite, soit en cristaux brillants et nets, soit même en cristaux confus; toute la limpidité de la glaçure, tout le brillant de sa surface disparaîtrait.

Or il résulte d'expériences positives,

1°. Que la présence des silicates alcalins s'oppose à la cristallisation;

2°. Que la facilité avec laquelle la cristallisation s'effectue se trouve liée d'une manière certaine avec l'état de saturation de l'acide silicique;

3°. Que, suivant M. Ebelmen, l'addition d'une base à un silicate de composition déterminée peut donner lieu, dans certaines conditions de température, à une *précipitation par voie sèche*, soit d'un sel cristallisable, soit d'une base cristallisée : le départ par volatilisation d'une base alcaline produit un effet analogue;

4°. Que les silicates cristallisent avec d'autant plus de facilité, que le mélange qui les renferme est plus exactement dans le rapport des équivalents. Ces conditions ont été recherchées

par M. Berthier. Dans mes essais, où j'évitais au contraire de présenter la silice et les bases dans des proportions rigoureusement équivalentes, la cristallisation était beaucoup plus rare.

La fusibilité des pâtes ne doit pas être augmentée par des matières ayant tendance à cristalliser pendant le refroidissement. La cristallisation, avec formation de plans de clivage surtout, tendrait à enlever à la pâte de sa solidité.

Dans tous les cas, les composés qui, sous l'influence de la chaleur, se séparent en des composés distincts ne peuvent être d'aucun secours aux potiers de terre, l'espèce de liquation qu'ils subissent détruisant l'homogénéité des masses que toutes les opérations préliminaires de la confection de la pâte avaient pour but d'établir.

DES BORATES.

L'acide borique forme, avec les bases, des composés généralement fusibles; aussi son emploi dans les arts céramiques est-il devenu considérable dans ces derniers temps. La France en consomme beaucoup, et comme elle ne le produit pas elle-même, qu'elle le tire entièrement de la Toscane, il serait bien à désirer que quelques efforts fussent tentés, soit pour trouver des composés nouveaux communiquant aux glaçures des poteries les bonnes qualités qu'elles tirent de l'addition du borax, soit encore pour découvrir, dans certaines de nos eaux thermales, des quantités exploitables d'acide borique. A ces deux points de vue, ainsi que je le rappelle ici, la question me paraît abordable.

Sous le premier rapport, nous trouverons sans doute dans l'emploi des phosphates, en mélange déterminé, des propriétés équivalentes à celles des borates, et le commerce français en général, l'industrie céramique en particulier, n'auraient plus rien à redouter du monopole étranger.

Sous le second rapport, MM. Bouis et Filhol ont signalé tout récemment la présence de l'acide borique dans certaines eaux du midi de la France, et principalement dans celles des Pyrénées. Il est possible qu'on en trouve des quantités suffisantes pour déterminer une exploitation régulière.

Quoi qu'il en soit, voici les résultats des expériences faites sur la fusibilité des borates simples ou multiples.

Borates simples. — Je décrirai, comme je l'ai fait pour les sili-

cates, la fusibilité des divers borates, en suivant la même classification. Malheureusement, les essais sont beaucoup moins nombreux.

Borates alcalins. — Les borates alcalins ont été décrits page 207; leur fusibilité paraît très-grande. A température moyenne, le borax ou borate de soude est employé pour essayer les matières d'or et d'argent qui le traversent facilement; à des températures élevées, il devient assez liquide pour être traversé par des grenailles de fer ou d'étain métallique. Il est volatil par lui-même; quand on le mélange avec des sursilicates, il se dégage de l'acide borique, qui est très-volatil, et lorsqu'on le met en contact avec des silicates alcalins, c'est de la soude qui se trouve éliminée par volatilisation.

Borates terreux. — 1°. Si l'on fond :

Carbonate de baryte natif......	0,800
Acide borique cristallisé.......	0,272

on obtient un culot très-bien fondu, d'un vert olivâtre, à cassure grenue cristalline, caverneux au centre, et contenant dans la cavité beaucoup de cristaux prismatiques limpides.

2°. Les borates de chaux résultant des fontes suivantes :

	I.	II.
Marbre blanc......	0,300	0,300
Acide borique......	0,121	0,242

ont dû donner : le n° I, un culot scoriforme, blanc, opaque, grenu, à grains cristallins, friable; le n° II, un culot parfaitement fondu, sans bulles, blanc, translucide, lamelleux, à très-grandes lames.

3°. Les borates de magnésie pour lesquels on a employé :

	I.	II.
Magnésie calcinée...	0,103	0,116
Acide borique......	0,049	0,037

ont donné, dans le four à courant d'air forcé : le n° I, un culot bulleux, incolore, translucide, à cassure cristalline et offrant dans toutes les cavités des cristaux limpides, et dans le four de Sèvres une masse composée de grands cristaux entrelacés, incolores et transparents, dont quelques-uns se présentaient sous forme de prismes aplatis très-nets; le n° II, une masse homogène, un peu bulleuse, ayant l'aspect de la porcelaine.

4°. Deux borates d'alumine préparés avec :

	I.	II.
Alumine...........	0,100	0,128
Acide borique.......	0,100	0,049

ont donné, dans les fours de Sèvres : le n° I, un culot bien fondu, bulleux, opaque, à cassure conchoïde, unie et luisante, d'un gris foncé, presque noir ; le n° II, un culot bien fondu, rempli de petites bulles, dur et tenace, à cassure conchoïde, luisante, opaque, gris de perle foncé.

5°. Les borates de silice :

	I.	II.
Sable.................	0,150	0,232
Acide borique cristallisé.	0,150	0,073

ont donné : le n° I, un culot vitreux, extrêmement bulleux et boursouflé, incolore, transparent ; le n° II, un culot vitreux, transparent, mais pénétré d'une multitude de très-petites bulles.

Borates métalliques. — 1°. Le borate de manganèse :

Protoxyde de manganèse......	0,456
Acide borique...............	0,129

a donné un culot parfaitement fondu, à cavités nombreuses, dur et tenace, d'un gris verdâtre, opaque, à cassure inégale et cristalline ; les cavités étaient tapissées de cristaux éclatants et d'un beau vert.

2°. Le fer forme avec l'acide borique des combinaisons de fusibilité variée avec le degré d'oxydation du métal.

a. Le borate de protoxyde de fer, préparé par la fusion de

Battitures de fer..............	0,091
Acide borique................	0,154

chauffé dans un creuset nu, fond sans boursouflement en prenant une bonne liquidité pâteuse ; la matière était bulleuse, à cassure inégale, çà et là conchoïde, noire, opaque, et semblable pour l'aspect à une scorie de forge.

b. Le borate de peroxyde de fer, préparé par la fonte de

Peroxyde de fer..............	0,097
Acide borique...............	0,154

ne s'est pas fondu complétement; la matière est restée pâteuse; elle était bulleuse, noire et opaque : une partie de l'oxyde de fer a été réduite à l'état de protoxyde.

3°. Les borates de cuivre sont plus ou moins fusibles, suivant qu'ils contiennent de l'oxydule ou du protoxyde de cuivre.

a. Le borate de protoxyde de cuivre, contenant:

Oxydule de cuivre............	0,178
Acide borique.................	0,294

a fondu très-facilement; il est devenu très-fluide; la matière était compacte, très-dure et très-tenace, à cassure inégale, un peu luisante, opaque et rouge cinabre.

b. Le borate de cuivre, contenant:

Protoxyde de cuivre..........	0,099
Acide borique...............	0,147

s'est parfaitement fondu sans aucun boursouflement; le culot était compacte, dur et taché de rouge et de bleu : une partie de l'oxyde de cuivre a été réduite à l'état d'oxydule pendant la calcination.

4°. Les borates de plomb sont tous extrêmement fusibles.

On a fondu, dans le four à courant d'air forcé, les trois mélanges suivants:

	I.	II.	III.
Litharge..............	0,116	0,372	0,372
Acide borique cristallisé.	0,393	0,393	0,786

Ils ont donné : le n° I, une fonte extrêmement liquide qui a fourni, par le refroidissement, un verre homogène, transparent, d'un beau jaune de miel ; le n° II, une fonte très-liquide qui a donné de même un verre transparent, très-éclatant, d'un jaune de soufre très-pur; le n° III, une fonte liquide, mais un culot bulleux, incolore et transparent.

Les borates de plomb sont d'un usage fréquent dans la peinture sur verre et dans la décoration des porcelaines.

5°. L'oxyde de zinc donne avec l'acide borique un verre incolore qui cristallise, par refroidissement, en paillettes très-éclatantes.

On a fondu dans le four de Sèvres, au grand feu, le mélange

suivant :

Acide borique fondu........	0,400
Oxyde de zinc.............	0,600

Les cristaux, dépouillés des eaux mères par l'acide chlorhydrique, contenaient :

Oxyde de zinc.............	0,640
Acide borique.............	0,360

Borates multiples. — Les essais relatifs aux borates multiples n'ont pas été, comme on peut le voir, aussi multipliés que ceux sur les silicates. Il ressort néanmoins des expériences exécutées des faits analogues.

Borates alcalins multiples. — Aucun essai n'a été fait sur la fusibilité des borates doubles de potasse et de soude. Il paraît probable que la présence des deux bases ajouterait à la fusibilité.

Borates terreux multiples. — Je ne rapporte ici qu'un essai sur la fusibilité des borates terreux multiples.

Selon M. Ebelmen, quand on fond dans les fours de Sèvres les mélanges d'acide borique fondu, de magnésie et d'alumine dans les proportions suivantes :

Acide borique fondu........	0,300
Alumine..................	0,300
Magnésie.................	0,190

on obtient un verre très-bien fondu, compacte, sans bulles et transparent, au sein duquel des cristaux d'alumine pure se sont développés. Ce verre peut être coloré en rose rubis en ajoutant au mélange du bichromate de potasse, ou en bleu saphir par un peu d'oxyde de cobalt. Dans ces conditions, les cristaux d'alumine affectent l'apparence ou du *rubis* ou du *saphir*. La matière vitreuse varie de composition suivant qu'elle a perdu plus ou moins d'acide borique, et suivant que l'alumine a cristallisé en plus grande quantité. J'ai trouvé dans trois de ces verres :

	I.	II.	III.
Acide borique.....	0,505	0,450	0,435
Alumine..........	0,230	0,330	0,300
Magnésie..........	0,255	0,220	0,265

L'acide borique est donc un bon fondant pour l'alumine et la magnésie; mais s'il y a plus du tiers d'alumine dans le verre, elle se sépare sous forme cristalline.

Borates métalliques multiples. — Lorsqu'on fait fondre les borates de plomb avec quelques centièmes de leur poids d'oxydes variés, on obtient des verres limpides, colorés comme les silicates correspondants. La spécification de ces couleurs est indiquée page 441. Les borates sont très-fusibles; mêlés aux silicates de mêmes bases, ils donnent des espèces de strass colorés, très-résistants et très-purs.

Borates alcalins terreux. — 1°. Lorsqu'on chauffe à une chaleur graduée jusqu'au blanc naissant du carbonate de baryte avec du borax dans diverses proportions :

	I.	II.	III.
Carbonate natif....	0,620	0,372	0,248
Borax fondu......	0,126	0,126	0,126

on obtient des borates doubles qui donnent : le n° I, un culot à grandes lames éclatantes, cristallisé dans toute la masse, à cassure fibreuse; les n°s II et III, des culots cristallisés de même forme, mais à cristallisation moins développée : ces culots se délitent facilement à l'air.

2°. On a fait fondre, dans les fours de Sèvres, les mélanges suivants :

	I.	II.	III.
Chaux vive........	0,175	0,105	0,070
Borax fondu.......	0,126	0,126	0,126

On a retiré après la fonte un culot homogène, bien fondu pour tous les trois essais, à aspect pierreux, cassure inégale et satinée.

3°. La strontiane se place, pour la fusibilité à l'égard de l'acide borique, entre la chaux et la baryte. On a fait trois mélanges qui, tous trois, ont fondu en un culot homogène à aspect pierreux et cristallin.

4°. A la chaleur de 50 à 60 degrés pyrométriques, le borax ne peut faire fondre que 2 ou 3 parties de magnésie; mais avec une plus grande chaleur, telle que celle développée dans les fours à porcelaine de Sèvres, il peut faire fondre des quantités doubles de

cette terre. On a mélangé :

	I.	II.	III.
Magnésie..........	0,284	0,125	0,075
Borax fondu.......	0,126	0,126	0,126

Le n° I donne un culot compacte, sans bulles, faiblement translucide, à cassure cireuse ou lamelleuse; le n° II fond en un culot entièrement cristallisé, à cassure inégale; le n° III, en un culot vitreux, mais très-altérable. Le n° II présentait de beaux cristaux, en prismes aplatis, incolores et très-éclatants.

5°. Le borate double d'alumine et de soude, préparé par la fonte de :

Borax..................	0,126
Alumine................	0,235

a donné, par refroidissement, un culot bien fondu, compacte, sans bulles, transparent dans les éclats minces, d'un gris de fumée.

Borates terreux et métalliques multiples. — Les verres composés à base de zinc et de chaux, ou de zinc et de baryte, prouvent que ces borates peuvent être fondus. Je ne connais pas d'expériences faites sur des borates de cette espèce qui ne soient alliés aux silicates correspondants. Nul doute, cependant, que ces composés n'aient une fusibilité plus grande que celle des silicates de même base.

Borates alcalins et métalliques multiples. — Ces composés constituent les glaçures des faïences anglaises.

1°. Les borates doubles de soude et de manganèse, préparés en fondant :

	I.	II.	III.
Oxyde de manganèse....	0,137	0,222	0,445
Borax fondu...........	0,126	0,126	0,126

ont donné : le n° I, au creuset brasqué, une masse bien liquide qui s'est transformée après refroidissement en un composé compacte, à cassure lamelleuse, renfermant à son centre des cristaux assez gros; le n° II, un culot entièrement cristallisé, renfermant dans les cavités des cristaux prismatiques assez gros, légèrement translucides; le n° III, un culot compacte, un peu bulleux, pierreux, présentant çà et là des indices de cristallisation.

2°. Les battitures de fer et le borax, mélangés à poids égal, se

fondent en masse liquide, sans bouillonnement ni boursouflement, et donnent un composé compacte, à cassure grenue, cristalline, d'un noir métalloïde très-brillant.

3°. Le peroxyde de fer, dans les mêmes conditions, fond aussi, mais moins facilement; il donne un résultat identique à celui qui précède, mais le culot fournit une poussière rouge.

4°. Les borates doubles de soude et de plomb forment des composés très-fluides, homogènes, dont il ne se sépare pas de plomb.

On a fondu :

Litharge..............	0,840
Borax.................	0,126

Le mélange donne un beau verre compacte, à larges cassures conchoïdes, éclatant, transparent et d'un jaune topaze.

Borates alcalins terreux et métalliques multiples. — J'ai fait fondre dans un borate double de chaux et de soude différents oxydes métalliques. On obtient de la sorte des masses vitreuses quand le borax est en quantité suffisante, colorées de la même manière que le seraient les silicates correspondants. J'ai donné, pages 441 et 448, l'indication des colorations que peuvent produire par la fusion les différents oxydes le plus généralement employés.

Les observations dont j'ai fait suivre les expériences relatives aux silicates, et qui concernent les limites dans lesquelles le potier de terre peut et doit employer la fusibilité de ces composés pour poursuivre le but qu'il se propose, sont applicables en tout point aux expériences qui ont été faites sur les borates. Je crois donc n'avoir rien à y ajouter, si ce n'est que les borates métalliques me semblent plus disposés à cristalliser que les silicates correspondants.

La cristallisation me paraît aussi d'autant plus facile que le composé se rapproche plus de la combinaison qui renfermerait autant d'oxygène dans l'acide que dans la base.

DES PHOSPHATES.

Les observations que je viens de transcrire sur la fusibilité des silicates et borates ne sont point le résultat de recherches entreprises ni dans l'intérêt de l'art de la vitrification, ni dans celui du potier de terre; les unes ont été faites pour servir de guide dans

les essais par la voie sèche, les autres pour obtenir certains minéraux que la nature nous présente, et qui n'avaient encore pu jusqu'à ce jour être reproduits dans le laboratoire.

Une semblable étude sur les phosphates ne rentrait donc pas dans le programme des savants qui, au double point de vue que je viens d'indiquer, ont fait de ces propriétés le sujet de leurs méditations. Je pense qu'elle ne serait pas sans intérêt pour les arts céramiques. Peut-être trouverait-on dans ce travail la possibilité de faire disparaître les craintes bien fondées que fait naître en France l'importation de l'acide borique et le monopole étranger.

A cet égard, il est possible qu'on puisse substituer dès ce jour à l'acide borique quelques-uns des composés fusibles empruntés aux expériences qui suivent, et qu'on doit encore à M. Berthier.

Le phosphate de chaux des os fond à la chaleur blanche, avec trois ou quatre fois son poids de borax; en chauffant pendant longtemps, on peut le fondre avec le double de son poids seulement, mais il y a boursouflement.

DES FLUORURES.

Spath fluor	0,100
Quartz en poudre	0,190
Alumine	0,040

chauffés dans un creuset brasqué, ont donné un culot bien arrondi, compacte, sans bulles, à cassure lamelleuse ou conchoïde, translucide.

Spath fluor	0,100
Quartz	0,130
Kaolin décanté et calciné	0,100

chauffés au creuset brasqué, ont donné de même un culot bien fondu, compacte, translucide, à cassure inégale, très-dur.

C'est surtout avec les sulfates que le spath fluor a la propriété de former des combinaisons extrêmement fusibles. On a chauffé dans un simple creuset de terre au fourneau de calcination, c'est-à-dire à 60 degrés pyrométriques:

	I.	II.
Spath fluor	0,197	0,197
Sulfate de soude anhydre	0,356	0,178

Le n° I s'est fondu très-facilement en devenant aussi liquide que de l'eau. La masse fondue était compacte, à cassure grenue, cristalline et fortement translucide. Le n° II s'est fondu avec un léger bouillonnement, mais il n'est pas devenu très-liquide.

Un mélange composé de :

Spath fluor..............	0,098
Sulfate de chaux cristallisé.	0,216

est entré promptement en pleine fusion; la masse est devenue très-fluide. Après le refroidissement, le culot était d'un blanc un peu nacré, translucide, cristallin, composé de grandes lames entre-croisées en divers sens.

ACTION DE L'EAU SUR LES SILICATES, BORATES, PHOSPHATES, ETC.

Nous rappellerons tout d'abord l'action des acides et de l'eau sur l'acide silicique.

Acide silicique. — L'acide silicique pur, préparé dans les laboratoires, est une poudre blanche insoluble; la nature nous l'offre cristallisé dans le cristal de roche, et compacte dans le quartz. Tel qu'on le trouve dans la nature, l'acide silicique est insoluble dans l'eau, comme dans presque tous les acides. Nous exceptons l'acide fluorhydrique. L'acide silicique, même obtenu par les procédés chimiques, ne se dissout ni dans l'eau ni dans la plupart des acides, après avoir subi l'action de la chaleur rouge. Son insolubilité dans l'eau l'empêche, par conséquent, de dégager avec effervescence l'acide carbonique des carbonates; cependant, lorsqu'on fond cet acide avec des carbonates alcalins, il se combine avec les bases, tandis que l'acide carbonique se dégage avec effervescence: la réaction à chaud ressemble à celle qui se fait à froid avec l'acide azotique.

L'acide fluorhydrique est le seul qui dissolve facilement la poudre de l'acide silicique naturel ou préparé chimiquement et rougi. La rapidité de la dissolution dépend du degré de concentration de l'acide fluorhydrique; avec l'acide fumant, la chaleur dégagée pendant l'attaque détermine l'ébullition de toute la masse.

L'acide silicique qu'on n'a pas fait rougir ou du moins qui n'a pas été desséché trop fortement n'est souvent pas complétement

insoluble dans l'eau. Lorsqu'on l'obtient par l'action de l'eau sur le chlorure de silicium et plus encore sur le fluorure de silicium, une petite quantité d'acide silicique se dissout dans l'eau, bien que l'eau n'acquière ni la saveur acide, ni la propriété de faire rougir la teinture bleue de tournesol. Pour constater dans ce liquide la présence de l'acide silicique, il faut évaporer à sec et verser sur ce résidu de l'eau dans laquelle l'acide ne se dissout plus.

Une dissolution de potasse dissout aisément avec le secours de la chaleur l'acide silicique sec, pourvu qu'on ne l'ait pas fait rougir. Les dissolutions des carbonates alcalins dissolvent également avec facilité, mais à chaud, l'acide silicique artificiel même calciné. Toutefois, dans ce cas, la dissolution est moins rapide.

Silicates. — Parmi les silicates, ceux qui contiennent un alcali sont solubles dans l'eau; ils le sont d'autant plus, que la quantité de l'acide silicique est moins considérable. Les acides agissent dans le même sens; nous exceptons l'acide fluorhydrique, qui dissout toujours les silicates, l'acide silicique pur étant entièrement dissous. Toutes les matières vitreuses désignées dans l'industrie sous le nom de *verres* cèdent aux acides, ou même à l'eau seule, les principes solubles dans des proportions variables avec la quantité des alcalis qu'ils contiennent.

Lorsqu'on dissout dans beaucoup d'eau des silicates alcalins fixes contenant un grand excès de base, et qu'on sature cette dissolution par un acide quelconque, il ne se fait pas de précipité d'acide silicique, mais le silicate alcalin se dissout dans l'acide étendu. Toutefois lorsqu'on évapore la liqueur acide, lorsqu'elle a pris un certain degré de concentration, l'acide silicique se sépare après refroidissement sous forme d'une gelée transparente. La gelée reprise par l'eau se transforme en une masse de flocons dilués insolubles, mais qui ne représentent pas la totalité de l'acide silicique contenu dans la liqueur : pour rendre insoluble toute la silice, il faut évaporer la dissolution jusqu'à siccité complète.

Les silicates qui ne contiennent pas d'alcalis sont insolubles dans l'eau. Mais relativement à l'action des acides, on peut les diviser en deux classes. Les uns sont décomposés par les acides forts, tels que l'acide chlorhydrique concentré; les autres résistent à l'action des acides les plus puissants.

Les silicates décomposables par les acides ne subissent pas tous le même genre de décomposition. Quand, après les avoir réduits en poudre, on les arrose d'acide chlorhydrique froid, tantôt la dissolution se fait d'une manière subite, tantôt au contraire l'attaque ne se fait qu'à la faveur d'une ébullition prolongée. Il faut ranger dans la première classe ceux des silicates qui contiennent de l'eau de cristallisation; ces silicates perdent cette propriété lorsque, par la calcination, on chasse l'eau qu'ils renferment.

Lorsque l'attaque se fait rapidement à froid, la silice se sépare sous forme de gelée; cette gelée ne se forme pas quand l'attaque a lieu sous l'influence de l'acide chlorhydrique bouillant.

Les silicates qui résistent à l'action des acides se décomposent avec dégagement de gaz acide carbonique quand on fait rougir leur poudre avec trois fois son poids de carbonate alcalin. L'acide chlorhydrique dissout alors facilement les bases qui se trouvaient en combinaison avec l'acide silicique dont on obtient le poids total après une évaporation à siccité. Au reste, beaucoup de silicates semblent d'abord ne pas être attaqués par les acides; mais lorsqu'on laisse longtemps leur poussière en digestion à chaud avec ces réactifs, ils finissent par se décomposer, surtout lorsqu'on emploie l'acide sulfurique : cet acide attaque en effet par une ébullition suffisamment prolongée presque tous les silicates.

Nous avons déjà vu l'action des acides sur ceux des principaux matériaux que nous apprendrons à transformer en poteries. Les silicates, tels que les feldspaths, les pegmatites, les talcs, les serpentines, etc., ne s'attaquent d'une manière complète que lorsqu'on les a fait rougir avec trois fois leur poids de carbonate de soude. A cette catégorie appartiennent les différentes espèces de verre artificiel et les pierres gemmes factices. Dans cette classe se placent encore les diverses glaçures dont peuvent être recouvertes les poteries si variées dont nous aurons à nous occuper.

Ces diverses matières, bien que suffisamment résistantes lorsqu'on les considère dans leur position, soit dans la pâte, soit sur la pâte après la cuisson, offrent, lorsqu'elles sont réduites en poudre, des indices d'une altération certaine, qui cause aux fabricants des embarras sérieux tant pour la confection des pâtes que pour celle des glaçures.

Action de l'air sec. — On admet généralement que l'air sec est

sans action sur les verres; M. Malaguti cite dans ses *Leçons de Chimie* qu'il a remarqué l'altération manifeste d'une cloche en verre parfaitement mastiquée sur une glace bien dressée sous laquelle il avait placé de l'acide sulfurique pur. La glace et la cloche étaient ternies sur les points en contact avec l'air sec.

Action de l'eau. — Les anciens alchimistes pensaient que l'eau se changeait en terre par une ébullition prolongée. Scheele et Lavoisier démontrèrent, contrairement à l'opinion reçue, que le dépôt d'apparence terreuse abandonné par l'eau distillée dans les vases de verre dans lesquels on la fait bouillir, résulte uniquement d'une altération des parois de ces vases.

Tandis que l'eau froide ou bouillante n'altère qu'avec une excessive lenteur les vases en verre dans lesquels on la maintient en ébullition et qu'elle n'agit qu'avec une énergie bien moins considérable encore sur les mêmes surfaces vitreuses maintenues à la température ordinaire, elle décompose avec une facilité remarquable le verre en poudre.

C'est ainsi que, d'après M. Pelouze, une fiole d'un demi-litre de capacité perd à peine un demi-gramme de son poids après qu'on y a fait bouillir de l'eau pendant cinq jours entiers; mais si l'on coupe le col de cette même fiole et qu'on le pulvérise, si l'on fait bouillir la poudre dans le même vase et pendant le même temps, elle perdra jusqu'au tiers de son poids.

D'un autre côté, le même vase qui aurait contenu de l'eau pendant des années sans éprouver dans son poids une perte susceptible d'être accusée par la balance, subira par le simple contact de l'eau froide pendant quelques minutes, s'il est réduit en poudre, une décomposition représentant 2 à 3 centièmes; par une ébullition de quelques minutes la décomposition, à peu près double, s'élève à 5 ou 6 centièmes : les produits de la décomposition font effervescence avec les acides.

M. Barral a constaté que 4 litres d'eau de pluie, évaporés et condensés sept fois de suite dans une même cornue de verre, lui enlevèrent plus de 2 grammes de chaux, 1 gramme de silice et $\frac{1}{2}$ gramme d'alcalis.

Toutes les sortes de verre qu'on trouve dans le commerce, verre à glaces, verre à vitres, à bouteilles, cristal, flint-glass et verres d'optique, réduites en poudre fine et abandonnées au con-

tact de l'air, se décomposent lentement en absorbant peu à peu l'acide carbonique de l'atmosphère ; ils font au bout de fort peu de temps une vive effervescence, à ce point qu'on pourrait croire agir sur de la craie. La même effervescence se produit avec les acides dans un mélange de verre en poudre et d'eau qui sont restés en contact pendant quelques jours.

Action de l'acide carbonique. — Le verre en poudre fine, qu'on fait bouillir avec de l'eau en présence d'un courant d'acide carbonique, absorbe ce gaz en quelques instants et fait tout de suite avec les acides une vive effervescence.

Tous les verres réduits en poudre fine ramènent instantanément au bleu le papier rouge du tournesol et verdissent immédiatement le sirop de violette : c'est la conséquence de leur altérabilité sous l'influence de l'eau.

Le cristal en poudre fine, agité pendant quelques instants avec de l'eau froide mêlée de quelques gouttes d'acide nitrique, donne avec l'hydrogène sulfuré du sulfure noir de plomb. Nous avons constaté, M. Ebelmen et moi, des décompositions analogues dans la plupart des couleurs vitrifiables fondues, qui, réduites en poudre, font effervescence et donnent du sulfure de plomb dans la dissolution acétique étendue, lorsqu'elles ont été laissées quelque temps au contact de l'air.

Nous ferons remarquer par quelques citations de quelle importance est pour le potier la connaissance de ces phénomènes : la fabrication de quelques faïences fines anglaises, celle de la porcelaine tendre française, reposent sur l'emploi des frittes réduites en poudre. On comprend que ces frittes, par le broyage, fournissent des quantités plus ou moins considérables de silicates alcalins qui occasionnent des déchets désastreux par l'altération des moules en plâtre dont la porosité diminue très-inégalement.

Les verres, c'est-à-dire les matières vitreuses, employées comme glaçure, se décomposent pendant le broyage, et si l'on veut les empêcher de plomber sous les moules en y ajoutant du vinaigre, on en modifie la composition plus rapidement encore.

L'altération des substances vitreuses réduites en poudre fine par le contact de l'air humide permet d'expliquer certaines pratiques qui tiennent peut-être plus à l'art de l'émailleur qu'à celui qui nous occupe, mais que nous devons indiquer ici ; je veux

parler de la précaution que prennent les émailleurs de laver avec de l'acide azotique leurs émaux en poudre avant de les appliquer, comme ils le font, en les étendant à l'eau par l'intermédiaire d'une petite spatule.

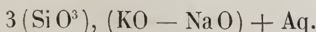
S'il restait du carbonate alcalin dans la matière vitreuse, l'acide silicique libre provenant de l'altération qui donne naissance d'abord à du silicate alcalin, mettrait en liberté, sous l'influence de la chaleur, de l'acide carbonique, dont le dégagement serait accusé par des bouillons.

L'acide carbonique, au reste, paraît être absorbé également, quoique en quantité moins grande, par les matières vitreuses compactes, transparentes ou même opaques. Il est impossible, à cause de cette absorption, de restaurer à chaud les anciens émaux qui se couvrent de bouillons; on sait aussi que dans le travail du verre à la lampe d'émailleur on observe des soufflures et des bulles qui sont la conséquence d'une production de gaz.

Les observations de l'ordre de celles que nous venons d'exposer ne sont pas isolées; il serait curieux de les rechercher en examinant l'action de l'eau mêlée d'air sur la plupart des minéraux qu'on a jusqu'ici considérés comme inaltérables. A ces phénomènes se rattachent évidemment les faits, intéressants pour nous, que nous avons étudiés précédemment, la transformation des roches feldspatiques en kaolin, et celle de toutes les roches alumineuses en argiles.

Action des alcalis sur les silicates. — On doit à M. Fremy d'importantes recherches sur l'action des alcalis sur les silicates. Ce travail a mis en relief divers degrés de saturation de l'acide silicique que nous croyons devoir présenter ici.

Lorsque la silice hydratée est mise en rapport avec les bases alcalines, et que la combinaison se fait à une température qui n'est pas élevée, sous l'influence d'un excès d'acide, on obtient une première série de silicates cristallisables et solubles dans l'eau, représentés par la formule

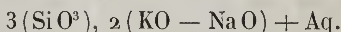


$$3(SiO^3), (KO - NaO) + Aq.$$

Ils éprouvent sous l'influence de la chaleur une décomposition remarquable, car ils ne se dissolvent plus : ils abandonnent à l'eau des alcalis, etc., laissant un résidu siliceux présentant quelques-

uns des caractères du quartz, une dureté plus grande que celle du verre; cette silice est insoluble dans l'eau, dans les alcalis carbonatés et même caustiques, si la calcination est faite à la chaleur rouge; insoluble dans l'eau, mais elle est encore soluble dans les alcalis étendus, si la calcination a été faite à des températures modérées.

Les silicates de la première série se modifient sous l'influence des alcalis en excès à la température ordinaire, et se transforment en une autre série correspondant à la formule



$$3(SiO^3),\ 2(KO - NaO) + Aq.$$

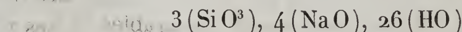
Avec un excès d'alcali agissant sur ces dernières on forme une troisième série qui a pour formule



$$3(SiO^3),\ 3(NaO - KO) + Aq.$$

Ces sels ne sont plus altérés par la chaleur, et conservent leur solubilité, même après calcination.

Il existe enfin une dernière série qui correspond au silicate à base de soude



$$3(SiO^3),\ 4(NaO),\ 26(HO)$$

et qui s'obtient en fondant au creuset d'argent du quartz et de la soude en excès.

Les acides borique et phosphorique sont solubles à l'état de liberté. On admet facilement que l'action de l'eau, de l'air et des acides soit plus prononcée sur les borates et sur les phosphates qu'elle ne l'est sur les silicates; nous devons toutefois ajouter que la science ne possède encore jusqu'à ce jour aucune observation spéciale sur ce sujet, faite surtout au point de vue qui nous occupe : cette étude cependant ne manquerait pas d'intérêt, surtout en présence de l'emploi fréquent que les arts céramiques font aujourd'hui des borates; surtout en présence de l'emploi probable des phosphates dans les glaçures pour remplacer l'acide borique dont le prix commercial s'élève constamment.

FIN DU PREMIER VOLUME.

DUCHESNE (E.-A.), Docteur en Médecine, Membre du Conseil d'Hygiène publique et de Salubrité. — **Des Chemins de fer et de leur Influence sur la santé des Mécaniciens et des Chauffeurs.** In-12; 1857. 3 fr. 50 c.

BARRESWIL et **DAVANNE**. — **Chimie photographique**, contenant les éléments de Chimie expliqués par les manipulations photographiques. — Les procédés de Photographie sur plaque, sur papier sec ou humide, sur verres au collodion et à l'albumine. — La manière de préparer soi-même, d'employer tous les réactifs et d'utiliser les résidus. — Les recettes les plus nouvelles et les derniers perfectionnements. — La Gravure et la Lithophotographie. In-8 de 312 pages, avec figures dans le texte, imprimé sur carré fin.................................... 5 fr.

BENOIT (P.-M.-N.), ingénieur civil, ancien élève de l'Ecole Polytechnique, l'un des cinq fondateurs de l'Ecole centrale des Arts et Manufactures. — **La Règle à Calcul expliquée, ou Guide du Calculateur à l'aide de la Règle logarithmique à tiroir**, dans lequel on indique le moyen de construire cet instrument, et l'on enseigne à y opérer toutes sortes de calculs numériques. Fort volume in-12, avec pl.; 1853.. 5 fr.

La Règle à Calcul (*Instrument*) se vend séparément. 5 fr.

CHEVREUL (M.-E.), membre de l'Institut. — **De la Baguette divinatoire, du Pendule dit explorateur et des Tables tournantes, au point de vue de l'Histoire, de la Critique et de la Méthode expérimentale.** In-8; 1854.. 5 fr.

CONDORCET. — **Moyens d'apprendre à compter avec facilité**, divisés en 12 leçons. Nouvelle édition. In-18; 1854; broché.................................... 1 fr.

Cartonné.............................. 1 fr. 25 c.

GAY-LUSSAC et **POUILLET**, membres de l'Institut. — **Instruction sur les Paratonnerres**, adoptée par l'Académie des Sciences. In-18, avec figures dans le texte et 2 planches; 1855.................................. 1 fr.

LAURENT (AUGUSTE), Membre correspondant de l'Institut. — **Méthode de Chimie**, précédée d'un *Avis au Lecteur*, par M. *J.-B. Biot*, membre de l'Institut. In-8, avec figures dans le texte; 1854................. 8 fr.

VIOLLET; revu par M. **COMBES**, membre de l'Institut. — **Fourneaux fumivores.** — **Notice sur les appareils propres à prévenir la formation de la fumée, ou à en opérer la combustion.** In-4 avec planches... 3 fr.

Paris. — Imprimerie de Mallet-Bachelier, rue du Jardinet, 12.







